



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA
DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA AGRARIA

**APROXIMACIÓN A LOS RIESGOS DERIVADOS DE LA
PRESENCIA DE RESIDUOS MINEROS EN SALADARES DEL
ENTORNO DEL MAR MENOR: DINÁMICA DE METALES
PESADOS Y ARSÉNICO Y SU ACUMULACIÓN
EN PLANTAS Y MOLUSCOS**

**Memoria presentada por el Licenciado en Bioquímica
D. Antonio María Cervantes para optar al grado de Doctor**

Cartagena, junio de 2009



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Comisión de Doctorado

AUTORIZACIÓN DE LA PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL
POR EL DEPARTAMENTO RESPONSABLE

D. Antonio Asensio Calderón García, Director del Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada *“Aproximación a los riesgos derivados de la presencia de residuos mineros en saladares del entorno del Mar Menor: dinámica de metales pesados y arsénico y su acumulación en plantas y moluscos”*, ha sido realizada por D. Antonio María Cervantes, bajo la dirección y supervisión de D. José Álvarez Rogel, y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

En Cartagena, a 30 de abril de 2009

EL DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO

Fdo.: Antonio Asensio Calderón García



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Comisión de Doctorado

AUTORIZACIÓN DE LA PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL
POR EL DIRECTOR

D. José Álvarez Rogel, Profesor Doctor del Área de Edafología y Química Agrícola en el Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria

AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada *“Aproximación a los riesgos derivados de la presencia de residuos mineros en saladares del entorno del Mar Menor: dinámica de metales pesados y arsénico y su acumulación en plantas y moluscos”*, realizada por D. Antonio María Cervantes, bajo mi dirección y supervisión, en el Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Cartagena.

En Cartagena, a 30 de abril de 2009

EL DIRECTOR DE TESIS

Fdo.: José Álvarez Rogel

A mis padres, a mi hermana y a mi familia

A Ariadna

AGRADECIMIENTOS

Llegado este momento me doy cuenta lo duro y difícil que ha resultado sacar esta Tesis adelante, por las innumerables horas de esfuerzo en el laboratorio y frente al ordenador, o delante de un paquete de artículos y una pila de libros. Me siento muy orgulloso del trabajo que he realizado. Sin embargo, no puedo dejar de pensar que a la edad que tengo, mi padre llevaba ya trabajando literalmente 20 años. Él nunca ha tenido si quiera la oportunidad de poder elegir su camino, y gracias a su sacrificio y a la vida tan dura que ha llevado, yo sí puedo labrarme mi futuro. Por eso, este trabajo va por ti.

En primer lugar me gustaría agradecerle a Pepe la oportunidad que me dio para realizar la Tesis y su ayuda en estos cuatro años, así como el haber confiado en mí. Tampoco puedo olvidarme de Fran, dispuesto a prestarme su apoyo el tiempo que fuese necesario y siempre que lo he necesitado. De Nazaret sólo puedo decir que sin su trabajo la mitad de esta Tesis no habría salido adelante, seguro que la tuya saldrá genial. A Gregorio le agradezco el haberse acordado de un amigo del instituto.

En estos cuatro años he tenido la oportunidad de conocer muchísimas personas en el Departamento y en el laboratorio que me han hecho el trabajo más agradable y de las que siempre he aprendido algo: Isa, Laura, Héctor, Adriana, India, Ana Cristina, Mari Ángeles, Dora, Andrea, nuestro técnico Vicente, Carmen, los chicos de FP (Genaro, Gemma, Raquel, Eli, Isa), Consuelo, Antonio Alarcón, Mari Ángeles Ferrer, Antonio Calderón. Tampoco puedo olvidarme de los auxiliares de laboratorio (Manolo, Lucía y Pilar), de Masó, que siempre me ha solucionado cualquier problema informático, y del personal del SAIT, en especial de Magda, cuyo trabajo ha sido imprescindible para poder analizar todas las muestras a su debido tiempo.

Durante la realización de la Tesis he podido disfrutar de tres estancias en otros centros de investigación, cuya realización me ha ayudado enormemente para ampliar mis conocimientos y para poder completar la Tesis. Quiero dar las gracias a Carlos Vale y Miguel Caetano del IPIMAR de Lisboa, a Guy Kirk de la Universidad de Cranfield y a Dinoraz Vélez, Vicenta Devesa y Rosa Montoro del IATA de Valencia, por aceptarme en sus laboratorios y por tratarme tan amablemente. Durante la realización de las estancias he conocido muchísima gente que nunca olvidaré, y sólo por ellos los viajes

han merecido la pena: Hilda de Pablo, Patricia Pereira, Nuno Fonseca, Rute Cesário, João Canário, Vasco Branco, Marta, Joana Amado, Joana Raimundo, Doña Rosa, María del Mar y su familia, los compañeros de la piscina en Queluz, la familia Masih, Naoki, Ai, Ilka, Heather, Richard Andrews, John, Silvia, Marta, Antonio, Maite, Ana, Carlos.

No me gustaría olvidarme de mis compañeros de Biología y Bioquímica: David, Javi, Belchí, Andrés, Alberto, Felipe, Antonio, Julián, Mario, Rubén, Jose Fernando, Aurora, Inma, María del Mar, Luis, Pedro, Paco, Nacho, y en especial de Consuelo Marín, ella siempre ha creído que yo valía para esto, es un ejemplo a seguir como persona y como investigadora.

Por último agradecer a la Obra Social de la Caja de Ahorros del Mediterráneo (CAM) y al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación recibida para realizar este trabajo.

Gracias a todos

RESUMEN

El Mar Menor, localizado en el sureste de España, es una de las lagunas costeras más grandes de Europa y del Mediterráneo. A pesar de las diversas figuras de protección medioambiental que ostenta, esta laguna y sus humedales asociados se encuentran afectados por diversas actividades antrópicas, entre las que destacan la presencia de residuos mineros procedentes de la antigua zona minera de Cartagena-La Unión, transportados y depositados durante los periodos de lluvias torrenciales a través de las ramblas que drenan ese área.

Como caso de estudio, el presente trabajo se centra en dos saladares, la Marina del Carmolí y Lo Poyo, y en la línea de costa del Mar Menor asociada a ambos parajes. Debido a las actividades que la población realiza en la zona, incluyendo la recolección de plantas para alimentación y adorno, el pastoreo, la captura de diferentes especies de moluscos marinos para su consumo, diversas actividades recreativas y el baño, podrían existir riesgos de toxicidad y de transferencia de metales pesados y arsénico a la cadena trófica. Por tanto, se propuso la realización de este trabajo, con los siguientes objetivos:

1. Realizar una primera aproximación a los riesgos de toxicidad derivados de la presencia de metales pesados y arsénico en estos ambientes, incluyendo su posible transferencia a la cadena trófica.
2. Estudiar los procesos biogeoquímicos ligados a la movilización-inmovilización de esos elementos tóxicos en los humedales estudiados, bajo diferentes regímenes de inundación y en presencia o ausencia de rizosfera.
3. Establecer recomendaciones de uso encaminadas a preservar estos ecosistemas y reducir los riesgos asociados a la presencia de esos contaminantes.

Para la consecución del **primer objetivo**, se procedió a determinar el contenido de metales pesados (cadmio, cobre, manganeso, plomo, cinc) y arsénico en diversas muestras de suelo rizosférico y no rizosférico (tanto los contenidos totales como la fracción lábil extraída con ácido clorhídrico 1 N) y en las especies de plantas más características de ambos saladares, incluyendo aquéllas consumidas por la población y

usadas para el pastoreo. En el caso de la vegetación, las determinaciones se realizaron en la hojarasca (para las especies de las que se pudo recoger) y en los diferentes tejidos subterráneos (raíz, rizoma y/o bulbo) y aéreos (tallo verde, tallo leñoso y/u hojas).

Así mismo, se determinó el contenido de esos elementos tóxicos en los sedimentos sumergidos de la laguna del Mar Menor adyacentes a ambos saladares y en dos especies de moluscos marinos recogidos en esas zonas, y que la gente captura para su consumo: el gasterópodo carnívoro *Hexaplex trunculus* (comúnmente llamado ñcaracolaö o ñcornetaö) y un bivalvo filtrador, la almeja *Tapes decussatus*. Además, para la caracola se determinaron las diferentes especies de arsénico, pues este metaloide tiene la peculiaridad de que las diferentes formas que presenta poseen toxicidades drásticamente distintas.

Para la consecución del **segundo objetivo**, se realizó un experimento en invernadero donde se estudió el efecto del pH, la presencia/ausencia de rizosfera y el régimen de inundación sobre la movilización de los elementos citados anteriormente (arsénico, cadmio, cobre, manganeso, plomo y cinc) más el hierro. Para ello, se rellenaron macetas con dos tipos de residuos mineros con características distintas: uno ácido, recogido en zonas sin vegetación del saladar de Lo Poyo, y otro básico, recogido en zonas sin vegetación de la Marina del Carmolí. Para cada tipo de residuo, se prepararon macetas con *Sarcocornia fruticosa*, *Phragmites australis* (es decir, presencia de rizosfera) y sin planta, sometiéndolas a dos tratamientos de hidromorfía distintos: (a) tres meses de inundación para a continuación dejar secar las macetas, o (b) un mes de inundación, otro dejándolas secar y así alternativamente durante seis meses. El agua usada para regar las macetas fue una mezcla de dos de los principales cursos de agua de la zona. El Eh y el pH se midieron semanalmente con los electrodos apropiados. También semanalmente se extrajo la solución de las macetas, usando muestreadotes tipo Rhizon. Después de acidificar la solución con dos gotas de ácido sulfúrico concentrado, se determinó en ella el contenido de carbono orgánico y el de los elementos mencionados anteriormente.

Para la consecución del **tercer objetivo**, se integraron y combinaron los resultados y conclusiones de los dos puntos anteriores.

Los resultados de los análisis de campo indicaron que, tomando como referencia los umbrales para contenidos totales establecidos por diferentes normativas nacionales (Andalucía) e internacionales (Holanda, Dinamarca), los suelos de los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo se encuentran fuertemente contaminados por As, Cd, Mn, Pb y Zn, no así por Cu. Además, los contenidos extraídos con ácido clorhídrico 1 N, que representan la fracción lábil, sobrepasaron en muchos casos dichos umbrales, luego en ambos parajes existe un elevado riesgo de movilización de esos elementos.

En cuanto al efecto de la rizosfera en campo, se encontró que para los contenidos totales de metales pesados y As la relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico fue de forma general mayor que 1 en ambos saladares, con la excepción del Mn en el Carmolí, apuntando por tanto hacia una acumulación preferencial de los elementos tóxicos en los suelos rizosféricos, lo que puede deberse a la capacidad que poseen las plantas típicas de los humedales para crear flujos de metales hacia las raíces. Respecto a los contenidos extraídos con ácido clorhídrico 1 N la relación fue muy variable, encontrándose para una misma especie valores por encima y por debajo de 1 dependiendo de la parcela. Estos resultados parecen indicar que la mayor o menor disponibilidad de metales pesados y As en ambos saladares está determinada principalmente por las características del suelo, más que por la especie de planta en concreto. No obstante, en ambos parajes se encontraron varias especies que mostraron una relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico con un patrón independiente de la parcela (siempre < 1 o siempre > 1), para todos o para algunos de los elementos tóxicos determinados. Por ejemplo, en el Carmolí la relación fue menor que 1 para As y Cu en *Limonium cossonianum* o para Zn en *Lygeum spartum*; sin embargo, fue mayor que 1 para Pb y Zn en *Halimione portulacoides* o para Pb en *Arthrocnemum macrostachyum* y *L. cossonianum*. En el saladar de Lo Poyo *Helichrysum stoechas* presentó una relación mayor que 1 para todos los elementos en todas las parcelas.

Los contenidos de metales pesados y arsénico en la vegetación fueron muy variables, dependiendo del elemento, de la especie en particular y de las condiciones del suelo donde creció la planta. Los mayores valores se encontraron generalmente en la hojarasca y las partes subterráneas, aunque como demostró el factor de translocación, hubo varias especies que presentaron la estrategia de acumulación en las partes aéreas. De hecho, los niveles de As, Cd, Pb y Zn en los tejidos aéreos de muchas de las especies

superaron los máximos permitidos en alimentación animal, lo que podría suponer un riesgo de toxicidad para los herbívoros que pasten en la zona y probablemente para la población que ingiriese productos derivados de estos animales. Así mismo, el consumo directo por parte de la población de espárragos y tallos verdes de almarjos podría implicar un riesgo de toxicidad asociado a la ingesta de Cd y Pb.

Las especies más adecuadas para llevar a cabo un programa de fitoestabilización, en base a la capacidad de acumulación en las raíces y en este caso válido solamente para Mn, Pb y/o Zn (pues los niveles de As, Cd y Cu en raíces alcanzaron valores muy bajos), podrían ser los almarjos (*Arthrocnemum macrostachyum* y *Sarcocornia fruticosa*), los juncos (*Juncus maritimus* y *Scirpus holoschoenus*), y el carrizo (*Phragmites australis*). Otras especies que deberían estudiarse más en profundidad por su capacidad fitoestabilizadora incluirían a *Lygeum spartum* y *Suaeda vera*.

Respecto a la capacidad de concentrar los elementos en la rizosfera manteniéndolos inmovilizados (es decir, relación elemento extraído con ácido clorhídrico 1 N en suelo rizosférico/elemento extraído con ácido clorhídrico 1 N suelo no rizosférico < 1), como otra estrategia de fitoestabilización para impedir la expansión de la contaminación y la transferencia trófica, ninguna de las especies seleccionadas para este estudio cumplió los requisitos, ya que la inmovilización de algunos elementos siempre vendría acompañada por la mayor disponibilidad de los otros en comparación con los suelos sin planta.

Así mismo, los datos obtenidos demuestran como la contaminación se ha extendido a los sedimentos de la laguna adyacentes a ambos humedales, principalmente en la zona correspondiente al saladar de Lo Poyo donde la Rambla del Beal descarga los residuos mineros. Los elementos que superaron más ampliamente los límites considerados como tóxicos para la fauna bentónica fueron el As, Pb y Zn.

Los mayores niveles de acumulación se presentaron en el gasterópodo *Hexaplex trunculus*, principalmente para los elementos As, Pb y Zn, superando los estándares internacionales recopilados por la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) para moluscos y marisco en alimentación humana. Sin embargo, cuando se

comparó el consumo de una cantidad típica de este molusco con los umbrales de ingesta de elementos tóxicos propuestos por la Comisión del Codex Alimentarius, se comprobó que el riesgo de toxicidad por consumo de este molusco marino es relativo, ya que, aunque las concentraciones totales alcanzadas en *H. trunculus* fueron muy elevadas, las estimas de ingesta se encontraron bastante por debajo de los umbrales citados. Además, los resultados de la especiación indicaron que el arsénico se encontraba principalmente en forma de arsenobetaina ($98.3 \pm 0.7 \%$), especie orgánica prácticamente no tóxica, correspondiendo el resto a un azúcar (sulfonato-ribosa) y a As inorgánico. Nuevamente, la comparación de los niveles de As inorgánico con los de la legislación, en este caso con la elaborada en China, uno de los pocos países que establece límites para As inorgánico en los alimentos, mostró que en ningún caso se sobrepasó dicho umbral.

El bivalvo *Tapes decussatus* presentó niveles de acumulación menores que la caracola, a excepción de Pb y Mn. Para estos dos elementos las dos especies mostraron concentraciones similares en las parcelas donde se recogieron ambas simultáneamente, aunque la almeja no pudo capturarse en las zonas más contaminadas. Este último fenómeno puede considerarse una evidencia de la presencia de contaminación metálica en los sedimentos, siendo la especie de almeja menos resistente que el gasterópodo a esas condiciones, aunque otras razones que no fueron estudiados, tales como la depredación causada por *H. trunculus* y/u otros requerimientos fisiológicos y de alimentación, podrían causar esta ausencia. Por tanto, no puede afirmarse en qué grado la ausencia de *T. decussatus* indica la presencia de una gran cantidad de estos elementos contaminantes.

Las correlaciones y las regresiones lineales entre los niveles de elementos tóxicos en el sedimento y en *H. trunculus* permiten concluir que esta especie puede utilizarse para biomonitorizar la contaminación causada por As, Cd, Mn, Pb y Zn en los sedimentos sumergidos del Mar Menor. No así para el caso del Cu, pues sus niveles de acumulación fueron similares independientemente del grado de contaminación por este metal que presente el sedimento donde se encuentre el gasterópodo.

Por tanto, la principal conclusión que puede extraerse del estudio de campo es que existen riesgos de toxicidad y de transferencia de metales pesados y As a la cadena

trófica en los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo, y en el entorno lagunar asociado.

Respecto al estudio de invernadero, los resultados mostraron la influencia del régimen hídrico sobre el potencial redox, el pH y el contenido en materia orgánica del residuo minero. Así, en ambos tratamientos de hidromorfía el Eh disminuyó en los periodos de inundación, para volver a aumentar en los periodos de secado. Los mayores valores observados en las macetas con residuo procedente del saladar de Lo Poyo reflejaron las condiciones probablemente peores para el desarrollo de la actividad microbiana (mayores niveles de elementos tóxicos solubles y menor cantidad de materia orgánica).

En cuanto al pH, en el residuo ácido este parámetro experimentó un aumento hasta estabilizarse entorno a 7.0-7.5 en el tratamiento de inundación continua, mientras que en el residuo de pH básico este parámetro quedó relativamente constante, posiblemente por la capacidad de tamponamiento que presentó este residuo debido a los altos niveles de carbonato cálcico. En ambos residuos los valores más bajos de pH correspondieron a las macetas con planta, lo que puede deberse principalmente al incremento del estado oxidante del medio como consecuencia de la liberación de oxígeno por las raíces, con la consiguiente oxidación de los sulfuros a sulfatos y producción de protones. Así mismo, el contenido de carbono orgánico disuelto en la solución extraída de las macetas mostró generalmente, para ambos tratamientos de hidromorfía y en los dos tipos de residuos, una disminución constante, reflejando su consumo durante la respiración microbiana anaerobia.

Los resultados indicaron que los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe medidos en la solución extraída de las macetas mostraron una evolución distinta con la hidromorfía, dependiendo del elemento y del tipo de residuo minero. De forma general, la inundación implicó una disminución de las concentraciones de los elementos solubles y el secado un aumento. Por otro lado, los mayores niveles de Cd, Mn, Pb y Zn detectados en la solución extraída de las macetas con el residuo procedente de Lo Poyo, podrían deberse a su pH ligeramente ácido y a su textura más gruesa, en comparación con el residuo procedente de la Marina del Carmolí.

La presencia de planta, sobre todo *Sarcocornia fruticosa*, pareció provocar una mayor solubilización de algunos de los elementos. El mayor efecto de esta especie en comparación con *Phragmites australis* seguramente estuvo relacionado con la presencia en la primera de un sistema radicular más desarrollado, magnificando por tanto el efecto de la rizosfera sobre la biogeoquímica de los metales pesados y el As.

La comparación de los niveles solubles de los elementos con los umbrales propuestos como tóxicos en la solución del suelo (que incluyen solamente a As, Cd, Cu, Pb y Zn) mostraron como las concentraciones en las macetas sobrepasaron dichos umbrales en la mayoría de los casos, independientemente de la presencia/ausencia de planta, del periodo de hidromorfía (inundación o secado) y de la semana de muestreo, con la única excepción del arsénico.

Por tanto, en base a los datos de acumulación de metales pesados y As en la vegetación de ambos saladares, y teniendo en cuenta la evolución de las concentraciones de estos elementos en la solución extraída de las macetas sometidas a hidromorfía, podrían realizarse una serie de recomendaciones para minimizar en la medida de lo posible los riesgos de toxicidad y transferencia a la cadena trófica. Una posible opción sería la inundación permanente de las zonas contaminadas, junto con la implantación en esas áreas de las especies que presentaron un elevado potencial fitoestabilizador en base a su capacidad de acumulación de elementos tóxicos en las raíces, que además fueron aquéllas que toleran mejor las condiciones de hidromorfía (*Arthrocnemum macrostachyum*, *Sarcocornia fruticosa*, *Juncus maritimus*, *Scirpus holoschoenus* y *Phragmites australis*). La presencia de vegetación impediría además la erosión y el arrastre de los estériles mineros. No obstante, esta técnica no sería totalmente efectiva por sí sola a la hora de disminuir los riesgos apreciablemente, por lo que debería complementarse con la adición de algún tipo de enmienda que posibilitase la inmovilización de los contaminantes, como por ejemplo los carbonatos, lo que haría necesario un programa de monitorización periódica en las zonas en restauración a fin de comprobar que las medidas son efectivas a medio y largo plazo, y en caso contrario aplicar las medidas correctoras oportunas.

SUMMARY

The Mar Menor, located in SE Spain, is one of the largest coastal lagoons in Europe and the Mediterranean Sea. Despite the various figures of environmental protection, this lagoon and its associated salt marshes are affected by various anthropogenic activities, which include the presence of mining wastes from the former mining area of Cartagena-La Unión, carried and discharged by surface watercourses (called ramblas) during strong rainfalls.

The present work focuses on two salt marshes, the Marina del Carmolí and Lo Poyo, and along the shoreline of the Mar Menor associated to both wetlands. Due to the activities that population develops in the area, which include harvesting of plants for feeding and adornment, sheepherding, capture of molluscs for eating, several recreational activities, and bathing, there may be some risks of toxicity and transfer of heavy metals and arsenic to the food chain. Thus, it was proposed a project with the following aims:

1. To carry out a first approximation to the risks of toxicity associated with the presence of heavy metals and arsenic in these environments, including their transfer to the food chain.
2. To study the biogeochemical processes associated with mobilization-immobilization of those toxic elements in the studied wetlands, under different flooding regimes either with or without rhizosphere.
3. To establish recommendations for use to preserve these ecosystems and reduce the risks associated with the presence of those contaminants.

To achieve the **first aim**, the concentrations of heavy metals (cadmium, copper, manganese, lead, and zinc) and arsenic were determined in several rhizospheric and non-rhizospheric soil samples (total contents and the labile fraction extracted with 1 N hydrochloric acid) and in the most representative species of plants of both salt marshes, including those consumed by population and those used for sheepherding. Litter, roots, rhizomes, bulbs, green stems, ligneous stems, and leaves were separately analyzed.

With the same objective, it was determined the accumulation of the same toxic elements in the sediments of the lagoon in sites adjacent to both salt marshes and in two species of marine molluscs collected that live in them and which are consumed by population: the carnivorous gastropod *Hexaplex trunculus* (commonly called `seashell` or `horn`), and a filter bivalve, the clam *Tapes decussatus*. Besides, it was determined the speciation of arsenic in *H. trunculus* because the different forms of this metalloid have very different toxicities.

To achieve the **second aim**, it was performed a greenhouse experiment to study the influence of pH, flooding and rhizosphere on the mobilization of cited elements plus iron. For that, different pots were filled with mining wastes collected from two polluted areas: one acidic (from Lo Poyo salt marsh) and one basic (from the Marina del Carmolí salt marsh). For each mining waste, small specimens of *Sarcocornia fruticosa* and *Phragmites australis* were planted in the pots. Also, it was prepared pots without plant. Two different flooding regime were applied: 1) pots flooded three months and afterwards drying, and 2) pots flooded one month and another drying, alternately for six months. The water used to irrigate the pots was a mixture of water collected from two of the main surface watercourses of the zone. The Eh and pH were measured weekly with appropriate electrodes. Also the solution was extracted weekly from the pots using Rhizon type samplers. After acidifying the solution with two drops of concentrated sulphuric acid, dissolved organic carbon and dissolved As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn and Fe were measured.

To achieve the **third aim**, the results and conclusions of the two previous points were integrated and combined.

The results of field analyses indicated that the soils of the Marina del Carmolí and Lo Poyo salt marshes are strongly polluted by As, Cd, Mn, Pb, and Zn, but not for copper. Besides, the contents extracted with 1 N hydrochloric acid (a labile fraction) were high, which indicate that there is a risk of mobilization of those elements.

The ratio of the concentrations of total metals in rhizospheric soil to the concentrations in non-rhizospheric soil, was generally greater than 1, thus indicating the preferential accumulation of toxic elements in rhizosphere, with the exception of Mn in

the Marina del Carmolí, which may be due to the capacity of typical wetland plants to create flows of metals toward the roots. As for contents extracted with 1 N hydrochloric acid the ratio was very heterogeneous, with values > 1 and < 1 for the same species depending on the sampling point. These results seem to indicate that in both salt marshes the degree of heavy metals and As availability is mainly determined by the soil characteristics, rather than by the particular species of plant. Nevertheless, in both areas there were several species which showed a constant pattern (always < 1 or always > 1) regardless the sampling point for all or some of the elements. For example, in the Marina del Carmolí the ratio was less than 1 for As y Cu in *Limonium cossonianum* or for Zn in *Lygeum spartum*; however, it was greater than 1 for Pb and Zn in *Halimione portulacoides* or for Pb in *Arthrocnemum macrostachyum* and *L. cossonianum*. In Lo Poyo salt marsh *Helichrysum stoechas* showed a ratio greater than 1 for all elements in all plots.

The levels of heavy metals and As in the vegetation were very variable, depending on the element, the specific species and the characteristics of the soils where the plant grew. The maximum values were found generally in litter and in below-ground parts. However, based on translocation factors, there were several species that preferently accumulated the toxic elements in aerial parts. In fact, the quantities of As, Cd, Pb, and Zn in aerial parts of many of these species were above the maximum values allowed in animal feeding, therefore, it could exist a risk of toxicity for herbivores and maybe for people who consume products derived from these animals. Likewise, the direct human consume of *Asparagus stipularis*, and green stems of *Sarcocornia fruticosa* and *Arthrocnemum macrostachyum* could suppose a risk of toxicity associated to the intake of Cd and Pb.

The most appropriate species to develop a phytostabilization program, in relation to their capability to accumulate the analysed elements in roots, and in this case only effective for Mn, Pb, and/or Zn (because the levels of As, Cd, and Cu in roots were very low) could be *Arthrocnemum macrostachyum*, *Sarcocornia fruticosa*, *Juncus maritimus*, *Scirpus holoschoenus*, and *Phragmites australis*. Other species which should be studied in more detail for phytostabilization would be *Lygeum spartum* and *Suaeda vera*.

Regarding the capability of the species studied to concentrate the elements in the rhizosphere, keeping them immobilized (i.e. concentration of a metal extracted with 1 N HCl in the rhizospheric soil/concentration of a metal extracted with 1 N HCl in the non-rhizospheric soil < 1), none satisfied the requirements because the immobilization of some elements would be always accompanied by the greater availability of the others in comparison with non-rhizospheric soils.

Likewise, the data obtained prove that pollution has expanded to the sediments of the lagoon adjacent to both salt marshes, mainly in the zone next to Lo Poyo salt marsh, where the Rambla del Beal discharges the mining wastes. The elements which widely exceeded the limits considered as toxic to benthic fauna were As, Pb, and Zn.

The concentrations of the toxic elements accumulated by *Hexaplex trunculus* surpassed the international standards compiled by the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) in molluscs and seafood for human food. However, the comparison between the consume of a typical quantity of this mollusc and the thresholds of toxic elements intake proposed by the Codex Alimentarius Comission, showed that the risk of toxicity due to the intake of this marine mollusc is relative, since, though the levels reached by *H. trunculus* were very high, these concentrations were quite below those thresholds. Besides, the study of speciation showed that arsenic was mainly as arsenobetaine ($98.3 \pm 0.7 \%$), organic compound practically non-toxic, followed by a glucide (sulfonate-ribose) and inorganic arsenic. The comparison of the levels of inorganic arsenic with the Chinese legislation, one of the few countries which establish limits for inorganic arsenic in food, showed again that the threshold was never surpassed.

Tapes decussatus was absent from the most polluted zones, but in the sites in which this species was collected it showed lower concentrations of metals than *H. trunculus*, except for Pb and Mn, for which both species showed similar contents. The absence of *T. decussatus* could be due to this species is less resistant to pollution than the gastropod, although other reasons that were not studied could also cause this absence (for example, predation by *H. trunculus* and/or other physiological or food requirements).

The correlations and linear regressions between the levels of toxic elements in sediments and in *H. trunculus* can indicate that this species could be used for biomonitoring pollution by Cd, Mn, Pb, and Zn in the submerged sediments of the Mar Menor lagoon. Not for Cu, because this species showed the same quantities in their tissues regardless the contents of this metal in the sediments.

Therefore, the main conclusion of the field work is that there are some risks of toxicity and trophic transfer of heavy metals and arsenic in the Marina del Carmolí and Lo Poyo salt marshes, and along the coast of the Mar Menor lagoon associated with them.

Regarding the greenhouse study, the results showed the influence of flooding regime on redox potential, pH and content of organic matter. In fact, in all the treatments Eh decreased during flooding periods and increased again during drying periods. The values of potential were higher in acidic mining waste probably as a consequence of the worse conditions for microbial activity due to greater levels of soluble toxic elements and less content of organic matter.

In the acidic waste, pH increased until it stabilised around 7.0-7.5 whereas in the basic waste this parameter kept constant, probably due to the buffer capacity of the latter, result of its high content of calcium carbonate. In both types of wastes the lowest values of pH were obtained in pots with plant, which may be mainly due to the increase of oxidant state of the environment as a consequence of oxygen release by roots. Likewise, the content of dissolved organic carbon in pore water decreased continuously in both mining wastes and for both flooding regime, as a consequence of its consume during the anaerobic microbial respiration.

The results showed that the levels of As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, and Fe in the solution extracted from the pots evolved differently depending on the flooding regime, the element and the type of mining waste. In general, flooding supposed a decrease in the levels of soluble elements and drying an increase. Besides, the concentrations of Cd, Mn, Pb, and Zn in the solution extracted from the acidic mining waste were greater than the levels in the other mining waste, which may be due to a lower pH and a coarser texture in the former substrate.

The presence of plant, mainly *S. fruticosa*, seemed to imply a greater solubilization of certain elements. The more remarkable effect of this species in comparison with *P. australis* was probably due to the presence of a greater root development in *S. fruticosa*, therefore increasing the effect of rhizosphere upon the biogeochemistry of heavy metals and As.

For all the treatments, the concentrations of elements in the pore water extracted from the pots often exceeded the toxic thresholds for soluble metals, of the presence/absence of plant, the period of hydromorphy (flooding or drying) and sampling week, with the only exception of As.

Therefore, according to field and greenhouse data, it can be proposed some recommendations in order to minimize the risks due to metallic pollution.

A possible strategy would be the continuous flooding of the polluted areas, together with the planting of the most appropriate species to perform a phytostabilization program. Based on the capacity to grow in the wettest soils and on their capability to accumulate toxic elements in roots, *Arthrocnemum macrostachyum*, *Sarcocornia fruticosa*, *Juncus maritimus*, *Scirpus holoschoenus*, and *Phragmites australis*, would be the most suitable species. The presence of vegetation also would prevent the erosion and the dragging of the mining wastes. Nevertheless, these practices should be accompanied with the addition of some kind of amendment to further immobilize the contaminants, as for example carbonates. After the addition of amendments it is necessary to follow a monitoring program in the areas in restoration in order to check that those actions are effective enough in short and long term.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

Los ocho capítulos de los que consta la Tesis se han estructurado en cuatro partes. La primera incluye los capítulos 1, 2 y 3, y se dedica a los aspectos generales sobre los humedales, la descripción del área de estudio y la justificación y objetivos generales de la tesis. Los resultados y discusión de este trabajo aparecen en los tres capítulos de los que consta la segunda parte (capítulos 4 al 6), estructurados cada uno en la forma de un artículo independiente, con sus propios objetivos, metodología, resultados, discusión y conclusiones. Por la manera de organizar la tesis, cada capítulo lleva, al final, su propia bibliografía. La tercera parte consta de un capítulo en el que se exponen las conclusiones finales del estudio. Finalmente, la cuarta parte la conforma un anexo en el que se recogen los datos de campo de las muestras de suelo.

En el Capítulo 1 se definen y describen los humedales en general, haciendo especial referencia a los aspectos biogeoquímicos de los metales pesados y el arsénico en este tipo de ambientes. Por tanto, la información recogida en este capítulo es necesaria para interpretar los resultados que se expondrán en la parte 2.

En el Capítulo 2 se describe brevemente el territorio donde se encuentra la zona de estudio y se detallan los principales impactos sobre el Mar Menor y su entorno, haciendo especial hincapié en aquéllos derivados de la extinta actividad minera en la Sierra de Cartagena-La Unión.

A continuación se justifica la realización de este trabajo y se indican sus objetivos generales, para seguir, en el Capítulo 3, con una descripción de los humedales objeto de estudio de esta Tesis, el saladar de la Marina del Carmolí y el saladar de Lo Poyo.

En los capítulos de la segunda parte se exponen y discuten los resultados. Los dos primeros se dedican al estudio de campo (Capítulos 4 y 5), mientras que el Capítulo 6 se dedica al experimento en invernadero. La estructura elegida fue ésta, pues en este último capítulo se hacen algunas referencias a los datos obtenidos en el campo.

En el Capítulo 4 se muestran los niveles de metales pesados y arsénico en los suelos contaminados de ambos saladares, tanto los contenidos totales como la fracción lábil, estimándose el efecto de la rizosfera sobre su distribución y disponibilidad. Así mismo, se ha estimado la capacidad que poseen las especies de plantas más típicas para acumular y translocar estos elementos tóxicos entre sus diferentes tejidos, intentando realizar una primera selección de aquéllas con mayor potencial fitoestabilizador. Por último, se ha realizado una valoración de los riesgos de toxicidad para la población y la fauna como consecuencia de la acumulación de los metales pesados y el arsénico en las partes aéreas de la vegetación.

El Capítulo 5 trata sobre la acumulación de los metales pesados y el arsénico en los sedimentos y en algunas especies de moluscos del Mar Menor. Igual que en el capítulo anterior, se ha realizado una aproximación a los riesgos de toxicidad, en este caso sólo para la población, asociados al consumo de dichas especies de moluscos.

El Capítulo 6 corresponde al experimento de invernadero, donde se ha estudiado la influencia del pH, la rizosfera y el régimen de inundación sobre la movilización de los metales pesados y el arsénico en residuos mineros procedentes de los dos saladares. Además, en base a los resultados obtenidos, se ha estimado cuál sería el tratamiento más adecuado en campo para mantener los elementos tóxicos inmovilizados en el suelo, con la consiguiente disminución de los riesgos.

En el Capítulo 7 se presentan las conclusiones finales de la Tesis, proponiendo además una serie de recomendaciones y líneas de actuación para disminuir, en la medida de lo posible, los riesgos derivados de la presencia de residuos mineros en los saladares objeto de estudio y en los sedimentos del Mar Menor adyacentes a ambos parajes. Finalmente, la cuarta parte (Capítulo 8) la conforma un anexo en el que se encuentran los datos de campo de los análisis físico-químicos realizados a las muestras de suelo de ambos saladares, separados por parcelas de muestreo y por especies de plantas.

PARTE 1

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. DEFINICIÓN Y PAPEL QUE DESEMPEÑAN LOS HUMEDALES EN LA BIOSFERA	3
1.2. LOS SUELOS DE LOS HUMEDALES	7
1.2.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES Y TIPOLOGÍA.....	7
1.2.2. BIOGEOQUÍMICA DE LOS SUELOS INUNDADOS.....	10
1.2.2.1. El potencial redox. Definición y utilidades.....	10
1.2.2.2. Secuencia de reducciones en los suelos hidromorfos	13
1.2.3. COMPONENTES DEL SUELO QUE PARTICIPAN EN LA RETENCIÓN DE METALES	19
1.3. CICLOS DEL AZUFRE Y DEL HIERRO EN LOS HUMEDALES.....	22
1.3.1. DINÁMICA DEL AZUFRE EN LOS HUMEDALES.....	22
1.3.2. DINÁMICA DEL HIERRO EN LOS HUMEDALES	26
1.4. ADAPTACIONES DE LAS PLANTAS A LA INUNDACIÓN.....	31
1.5. DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LOS METALES PESADOS EN LA BIOSFERA	37
1.5.1. DINÁMICA DE LOS METALES PESADOS EN LOS SUELOS HIDROMORFOS	40
1.5.1.1. El efecto del potencial redox y el pH sobre la dinámica de los metales pesados	41
1.5.2. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE METALES	43
1.5.3. CARACTERIZACIÓN GENERAL DE ALGUNOS ELEMENTOS TÓXICOS	47
1.5.3.1. Arsénico	47
1.5.3.2. Cadmio	51
1.5.3.3. Cobre.....	52
1.5.3.4. Manganeseo.....	55
1.5.3.5. Plomo	57
1.5.3.6. Cinc.....	60
1.5.3.7. Hierro	62
1.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 1	63
CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL TERRITORIO Y PRINCIPALES IMPACTOS. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	
2.1. EL CAMPO DE CARTAGENA	85

2.1.1. SÍNTESIS DEL RELIEVE Y LA RED HIDROGRÁFICA	86
2.1.2. SÍNTESIS DE LA GEOLOGÍA, EDAFOLOGÍA Y USOS DEL SUELO.....	88
2.1.3. SÍNTESIS DEL CLIMA Y VEGETACIÓN.....	90
2.2. EL MAR MENOR.....	92
2.2.1. LOCALIZACIÓN Y VALORES AMBIENTALES	92
2.2.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LOS SEDIMENTOS Y AGUAS DEL MAR MENOR.....	95
2.2.3. PRINCIPALES IMPACTOS SOBRE EL MAR MENOR	96
2.2.3.1. Impacto de las actividades mineras	101
2.3. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS Y OBJETIVOS GENERALES	105
2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 2	108
CAPÍTULO 3. HUMEDALES OBJETO DE ESTUDIO: EL SALADAR DE LA MARINA DEL CARMOLÍ Y EL SALADAR DE LO POYO	
3.1. EL SALADAR DE LA MARINA DEL CARMOLÍ	119
3.1.1. LOCALIZACIÓN.....	119
3.1.2. VEGETACIÓN, FAUNA Y SUELOS	121
3.1.3. CURSOS DE AGUA.....	124
3.1.4. USOS EN LA MARINA DEL CARMOLÍ.....	126
3.1.5. IMPACTOS EN LA MARINA DEL CARMOLÍ	127
3.2. EL SALADAR DE LO POYO	130
3.2.1. LOCALIZACIÓN.....	130
3.2.2. VEGETACIÓN, FAUNA Y SUELOS	131
3.2.3. CURSOS DE AGUA.....	133
3.2.4. USOS EN EL SALADAR DE LO POYO.....	134
3.2.5. IMPACTOS EN EL SALADAR DE LO POYO.....	136
3.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 3	137
PARTE 2	
CAPÍTULO 4. METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN SUELOS Y VEGETACIÓN DE LOS SALADARES DE LA MARINA DEL CARMOLÍ Y LO POYO. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS PARA LA POBLACIÓN Y LA FAUNA	
4.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	145
4.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	146

4.2.1. MUESTREO DE VEGETACIÓN Y SUELO	146
4.2.2. PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE SUELO	149
4.2.3. PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE PLANTA	154
4.2.4. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE RIZOCONCRECIONES	155
4.2.5. CONTROL DE LA CALIDAD ANALÍTICA	157
4.2.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	157
4.3. RESULTADOS	158
4.3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS SUELOS	158
4.3.2. METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LOS SUELOS: CONTENIDOS TOTALES Y EXTRAÍDOS CON ÁCIDO CLORHÍDRICO	159
4.3.3. ANÁLISIS DE GRADIENTES	161
4.3.4. RIZOCONCRECIONES	164
4.3.5. NIVELES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LA VEGETACIÓN	165
4.4. DISCUSIÓN	174
4.4.1. NIVELES DE CONTAMINACIÓN EN LOS SUELOS	174
4.4.2. RELACIONES ENTRE SUELOS RIZOSFÉRICOS Y NO RIZOSFÉRICOS	177
4.4.3. CORRELACIONES ENTRE LAS VARIABLES MEDIDAS EN LOS SUELOS	193
4.4.4. ACUMULACIÓN Y TRANSLOCACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LA VEGETACIÓN	202
4.4.4.1. Rizoconcreciones	202
4.4.4.2. Acumulación de metales pesados y arsénico en los tejidos vegetales	203
4.4.4.3. Factores de bioconcentración y translocación. Interacciones suelo-planta	210
4.4.4.3.1. Factores de bioconcentración	211
4.4.4.3.2. Factores de translocación	216
4.4.4.3.3. Posibles mecanismos de tolerancia a los metales pesados y al arsénico	225
4.4.4.3.4. Relaciones entre el contenido de metales pesados y arsénico en las raíces y los parámetros medidos en los suelos	227
4.4.4.4. Hojarasca	230
4.4.5. RIESGOS POR LA POSIBLE TRANSFERENCIA DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO A LA CADENA TRÓFICA	231
4.4.6. OPORTUNIDADES DE FITORREMEDIACIÓN EN LOS SALADARES DE LA MARINA DEL CARMOLÍ Y LO POYO. MINIMIZACIÓN DE RIESGOS PARA LA POBLACIÓN Y LA FAUNA	233

4.5. CONCLUSIONES (EN CASTELLANO).....	238
4.5. CONCLUSIONES (EN INGLÉS).....	240
4.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 4	241
CAPÍTULO 5. ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN SEDIMENTOS Y MOLUSCOS DEL MAR MENOR. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS PARA LA POBLACIÓN	
5.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	259
5.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	260
5.2.1. MUESTREO DE MOLUSCOS Y ANÁLISIS	260
5.2.1.1. Extracción y determinación de los contenidos totales de metales pesados y arsénico.	264
5.2.1.2. Extracción y determinación de arsénico inorgánico.....	264
5.2.1.3. Extracción, separación y determinación de las especies orgánicas de arsénico	265
5.2.2. MUESTREO DE SEDIMENTOS Y ANÁLISIS.....	269
5.2.3. CONTROL DE LA CALIDAD ANALÍTICA.....	269
5.2.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	270
5.3. RESULTADOS	271
5.3.1. SEDIMENTOS	271
5.3.2. MOLUSCOS.....	274
5.3.2.1. Contenidos totales de metales pesados y arsénico.....	274
5.3.2.2. Especies orgánicas e inorgánicas de arsénico	276
5.4. DISCUSIÓN.....	277
5.4.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS SEDIMENTOS.....	277
5.4.2. CONTENIDOS TOTALES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN MOLUSCOS Y SU RELACIÓN CON EL CONTENIDO EN LOS SEDIMENTOS.....	280
5.4.3. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS PARA LOS HUMANOS POR CONSUMO DE MOLUSCOS	289
5.5. CONCLUSIONES (EN CASTELLANO).....	296
5.5. CONCLUSIONES (EN INGLÉS).....	297
5.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 5	298
CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL pH, LA RIZOSFERA Y EL RÉGIMEN DE INUNDACIÓN SOBRE LA MOVILIZACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN RESIDUOS MINEROS PROCEDENTES DE SALADARES CONTAMINADOS	
6.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	313
6.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	314

6.2.1. SELECCIÓN DE LOS RESIDUOS MINEROS	314
6.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MACETAS Y TRANSPLANTE DE LAS PLÁNTULAS	315
6.2.3. DISEÑO EXPERIMENTAL	316
6.2.4. MONITORIZACIÓN DE PARÁMETROS Y TOMA DE MUESTRAS.....	317
6.2.5. MÉTODOS ANALÍTICOS	319
6.2.5.1. Fraccionamiento de metales pesados y arsénico en los residuos.....	321
6.2.6. CONTROL DE LA CALIDAD ANALÍTICA.....	324
6.2.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	325
6.3. RESULTADOS	327
6.3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS MINEROS UTILIZADOS.....	327
6.3.1.1. Características generales.....	327
6.3.1.2. Metales pesados y arsénico.....	327
6.3.2. EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL REDOX Y EL pH	330
6.3.3. EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE CARBONO ORGÁNICO EN LAS MACETAS.....	337
6.3.4. METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LA SOLUCIÓN EXTRAÍDA DE LAS MACETAS.....	342
6.3.5. ACUMULACIÓN DE As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn EN LAS PLANTAS	362
6.4. DISCUSIÓN.....	363
6.4.1. EVOLUCIÓN DE LAS CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS Y VARIACIÓN EN LAS CONCENTRACIONES DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO	363
6.4.2. EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LA SOLUCIÓN EXTRAÍDA DE LAS MACETAS	368
6.4.3. EFECTO DE LA PRESENCIA DE RIZOSFERA EN LA MOVILIZACIÓN DE As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe.....	378
6.4.4. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LAS PLANTAS...	380
6.4.5. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS DE SOLUBILIZACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO. POSIBLES ACTUACIONES PARA SU MINIMIZACIÓN.....	389
6.5. CONCLUSIONES (EN CASTELLANO).....	392
6.5. CONCLUSIONES (EN INGLÉS).....	393
6.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 6	394
 PARTE 3	
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES FINALES. RECOMENDACIONES PARA LA MINIMIZACIÓN DE RIESGOS (EN CASTELLANO)	413

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES FINALES. RECOMENDACIONES PARA LA MINIMIZACIÓN DE RIESGOS (EN INGLÉS).....	419
---	------------

CONTENTS

page

PART 1

CHAPTER 1. INTRODUCTION

1.1. WETLAND DEFINITION AND FUNCTIONS IN THE BIOSPHERE	3
1.2. WETLAND SOILS.....	7
1.2.1. GENERAL CHARACTERISTICS AND TYPOLOGY.....	7
1.2.2. BIOGEOCHEMISTRY OF SUBMERGED SOILS.....	10
1.2.2.1. Redox potential. Definition and utilities.....	10
1.2.2.2. Sequence of reduction reactions in hydromorphic soils	13
1.2.3. SOIL COMPONENTS WHICH RETAIN METALS.....	19
1.3. SULPHUR AND IRON CYCLES IN WETLANDS.....	22
1.3.1. SULPHUR DYNAMIC IN WETLANDS	22
1.3.2. IRON DYNAMIC IN WETLANDS	26
1.4. PLANT ADAPTATIONS TO FLOODING.....	31
1.5. DEFINITION AND IMPORTANCE OF HEAVY METALS IN THE BIOSPHERE.....	37
1.5.1. HEAVY METALS DYNAMICS IN HYDROMORPHIC SOILS.....	40
1.5.1.1. The influence of redox potential and pH on heavy metals dynamics	41
1.5.2. SEQUENTIAL EXTRACTION OF METALS.....	43
1.5.3. GENERAL CHARACTERISTICS OF SOME TOXIC ELEMENTS.....	47
1.5.3.1. Arsenic	47
1.5.3.2. Cadmium	51
1.5.3.3. Copper	52
1.5.3.4. Manganese.....	55
1.5.3.5. Lead	57
1.5.3.6. Zinc	60
1.5.3.7. Iron.....	62
1.6. REFERENCES OF CHAPTER 1	63

CHAPTER 2. GENERAL CHARACTERISTICS OF THE AREA AND MAIN IMPACTS. REASON AND OBJECTIVES OF THE WORK

2.1. THE CAMPO DE CARTAGENA.....	85
2.1.1. SYNTHESIS OF RELIEF AND HYDROGRAPHIC NETWORK	86

2.1.2. SYNTHESIS OF GEOLOGY, EDAPHOLOGY, AND SOIL USES	88
2.1.3. SYNTHESIS OF CLIMATE AND VEGETATION	90
2.2. THE MAR MENOR LAGOON	92
2.2.1. LOCATION AND ENVIRONMENTAL VALUES	92
2.2.2. PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS AND WATER OF THE MAR MENOR.....	95
2.2.3. MAIN IMPACTS ON THE MAR MENOR.....	96
2.2.3.1. Impacts of mining activities.....	101
2.3. REASON OF THE THESIS AND GENERAL OBJECTIVES.....	105
2.4. REFERENCES OF CHAPTER 2	108
CHAPTER 3. WETLANDS UNDER STUDY: THE MARINA DEL CARMOLÍ AND LO POYO SALT MARSHES	
3.1. THE MARINA DEL CARMOLÍ SALT MARSH.....	119
3.1.1. LOCATION.....	119
3.1.2. VEGETATION, FAUNA, AND SOILS.....	121
3.1.3. WATERCOURSES	124
3.1.4. USES IN THE MARINA DEL CARMOLÍ.....	126
3.1.5. IMPACTS ON THE MARINA DEL CARMOLÍ.....	127
3.2. LO POYO SALT MARSH.....	130
3.2.1. LOCATION.....	130
3.2.2. VEGETATION, FAUNA, AND SOILS.....	131
3.2.3. WATERCOURSES	133
3.2.4. USES IN LO POYO SALT MARSH	134
3.2.5. IMPACTS ON LO POYO SALT MARSH	136
3.3. REFERENCES OF CHAPTER 3	137
PART 2	
CHAPTER 4. HEAVY METALS AND ARSENIC IN SOILS AND VEGETATION OF THE MARINA DEL CARMOLÍ AND LO POYO SALT MARSHES. ESTIMATION OF RISKS FOR POPULATION AND FAUNA	
4.1. INTRODUCTION AND SPECIFIC OBJECTIVES.....	145
4.2. MATERIALS AND METHODS.....	146
4.2.1. VEGETATION AND SOIL SAMPLING	146

4.2.2. TREATMENT AND ANALYSIS OF SOIL SAMPLES	149
4.2.3. TREATMENT AND ANALYSIS OF PLANT SAMPLES.....	154
4.2.4. IDENTIFICATION AND ANALYSIS OF RHIZOCONCRETIONS	155
4.2.5. ANALYTICAL QUALITY CONTROL	157
4.2.6. STATISTICAL ANALYSIS.....	157
4.3. RESULTS	158
4.3.1. GENERAL CHARACTERISTICS OF SOILS.....	158
4.3.2. HEAVY METALS AND ARSENIC IN SOILS: TOTAL AND HYDROCHLORIC ACID EXTRACTED CONTENTS.....	159
4.3.3. GRADIENT ANALYSIS	161
4.3.4. RHIZOCONCRETIONS	164
4.3.5. HEAVY METALS AND ARSENIC LEVELS IN VEGETATION.....	165
4.4. DISCUSSION	174
4.4.1. DEGREE OF SOIL POLLUTION	174
4.4.2. RATES BETWEEN RHIZOSPHERIC AND NON-RHIZOSPHERIC SOILS	177
4.4.3. CORRELATIONS BETWEEN SOIL PARAMETERS	193
4.4.4. ACCUMULATION AND TRANSLOCATION OF HEAVY METALS AND ARSENIC IN VEGETATION.....	202
4.4.4.1. Rhizoconcretions.....	202
4.4.4.2. Accumulation of heavy metals and arsenic in plant tissues	203
4.4.4.3. Bioconcentration and translocation factors. Soil-plant interactions	210
4.4.4.3.1. Bioconcentration factors	211
4.4.4.3.2. Translocation factors.....	216
4.4.4.3.3. Possible mechanics of tolerance to heavy metals and arsenic	225
4.4.4.3.4. Relationship between the content of heavy metals and arsenic in roots and soil parameters.....	227
4.4.4.4. Litter.....	230
4.4.5. RISKS DUE TO THE POSSIBLE TRANSFER OF HEAVY METALS AND ARSENIC TO THE FOOD CHAIN	231
4.4.6. PHYTOREMEDIATION IN THE MARINA DEL CARMOLÍ AND LO POYO SALT MARSHES. MINIMIZATION OF RISKS FOR POPULATION AND FAUNA	233
4.5. CONCLUSIONS (IN SPANISH)	238
4.5. CONCLUSIONS (IN ENGLISH).....	240

4.6. REFERENCES OF CHAPTER 4	241
CHAPTER 5. ACCUMULATION OF HEAVY METALS AND ARSENIC IN SEDIMENTS AND MOLLUSCS OF THE MAR MENOR. ESTIMATION OF RISKS FOR POPULATION	
5.1. INTRODUCTION AND SPECIFIC OBJECTIVES.....	259
5.2. MATERIALS AND METHODS.....	260
5.2.1. MOLLUSCS SAMPLING AND ANALYSIS.....	260
5.2.1.1. Extraction and determination of total heavy metals and arsenic contents.....	264
5.2.1.2. Extraction and determination of inorganic arsenic.....	264
5.2.1.3. Extraction, separation and determination of organic species of arsenic	265
5.2.2. SEDIMENTS SAMPLING AND ANALYSIS.....	269
5.2.3. ANALYTICAL QUALITY CONTROL	269
5.2.4. STATISTICAL ANALYSIS.....	270
5.3. RESULTS	271
5.3.1. SEDIMENTS	271
5.3.2. MOLLUSCS	274
5.3.2.1. Total contents of heavy metals and arsenic	274
5.3.2.2. Organic and inorganic arsenic species.....	276
5.4. DISCUSSION	277
5.4.1. CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS.....	277
5.4.2. TOTAL HEAVY METALS AND ARSENIC CONTENTS IN MOLLUSCS AND THEIR RELATIONSHIP WITH THE CONTENT IN SEDIMENTS.....	280
5.4.3. ESTIMATION OF RISKS FOR HUMANS DUE TO CONSUME OF MOLLUSCS	289
5.5. CONCLUSIONS (IN SPANISH)	296
5.5. CONCLUSIONS (IN ENGLISH).....	297
5.6. REFERENCES OF CHAPTER 5	298
CHAPTER 6. INFLUENCE OF pH, RHIZOSPHERE AND FLOODING REGIME ON THE MOBILIZATION OF HEAVY METALS AND ARSENIC IN MINING WASTES FROM POLLUTED SALT MARSHES	
6.1. INTRODUCTION AND SPECIFIC OBJECTIVES.....	313
6.2. MATERIALS AND METHODS.....	314
6.2.1. SELECTION OF MINING WASTES.....	314
6.2.2. PREPARATION OF POTS AND TRANSPLANTING OF SEEDLINGS	315

6.2.3. EXPERIMENTAL DESIGN	316
6.2.4. MONITORING OF PARAMETERS AND SAMPLING.....	317
6.2.5. ANALYTICAL METHODS.....	319
6.2.5.1. Heavy metals and arsenic fractionation in the wastes	321
6.2.6. ANALYTICAL QUALITY CONTROL	324
6.2.7. STATISTICAL ANALYSIS.....	325
6.3. RESULTS	327
6.3.1. CHARACTERISTICS OF THE MINING WASTES USED.....	327
6.3.1.1. General characteristics	327
6.3.1.2. Heavy metals and arsenic	327
6.3.2. EVOLUTION OF REDOX POTENTIAL AND pH.....	330
6.3.3. EVOLUTION OF THE ORGANIC CARBON LEVELS IN THE POTS.....	337
6.3.4. HEAVY METALS AND ARSENIC IN THE SOLUTION EXTRACTED FROM THE POTS.....	342
6.3.5. ACCUMULATION OF As, Cd, Cu, Mn, Pb, AND Zn IN PLANTS.....	362
6.4. DISCUSSION	363
6.4.1. EVOLUTION OF PHYSICO-CHEMICAL CONDITIONS AND VARIATION IN DISSOLVED ORGANIC CARBON CONCENTRATIONS.....	363
6.4.2. EVOLUTION OF HEAVY METALS AND ARSENIC LEVELS IN THE SOLUTION EXTRACTED FROM THE POTS	368
6.4.3. INFLUENCE OF RHIZOSPHERE ON THE MOBILIZATION OF As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, AND Fe.....	378
6.4.4. HEAVY METALS AND ARSENIC CONCENTRATIONS IN PLANTS	380
6.4.5. ESTIMATION OF THE RISKS OF HEAVY METALS AND ARSENIC SOLUBILIZATION. POSSIBLE ACTIONS FOR THEIR MINIMIZATION.....	389
6.5. CONCLUSIONS (IN SPANISH)	392
6.5. CONCLUSIONS (IN ENGLISH).....	393
6.6. REFERENCES OF CHAPTER 6	394

PART 3

CHAPTER 7. FINAL CONCLUSIONS. SUGGESTIONS FOR RISKS MINIMIZATION (IN SPANISH)	413
--	-----

CHAPTER 7. FINAL CONCLUSIONS. SUGGESTIONS FOR RISKS MINIMIZATION (IN ENGLISH)	419
--	-----

PARTE 1

- **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**
- **CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL TERRITORIO Y PRINCIPALES IMPACTOS. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO**
- **CAPÍTULO 3. HUMEDALES OBJETO DE ESTUDIO: EL SALADAR DE LA MARINA DEL CARMOLÍ Y EL SALADAR DE LO POYO**

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. DEFINICIÓN Y PAPEL QUE DESEMPEÑAN LOS HUMEDALES EN LA BIOSFERA

Por su carácter fronterizo entre los ecosistemas terrestres y acuáticos, existen pluralidad de criterios (ecológicos, proteccionistas o cartográficos) y opiniones sobre qué debe ser considerado como humedal. Así, hay numerosas definiciones al respecto, dada la gran diversidad de hábitats acuáticos y sus peculiaridades en las diferentes partes del mundo.

Una definición dentro de un marco conceptual ecológico es la elaborada por González-Bernáldez (1988), en la que los humedales aparecen como *cualquier unidad funcional del paisaje, que no siendo ni un río, ni un lago, ni el medio marino, constituye, tanto espacial como temporalmente, una anomalía hídrica positiva en relación con un territorio adyacente más seco.*

El Convenio Ramsar sobre humedales (www.ramsar.org), puesto en marcha en Irán en 1971, es un tratado intergubernamental relativo a la conservación y el uso racional de los humedales que los define en base a un carácter proteccionista. Se consideran humedales, según este convenio, *las extensiones de marismas, pantanos, turberas o superficies cubiertas de agua, sean éstas de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina cuya profundidad en marea baja no exceda de seis metros. Además, podrán incluir zonas de bordes fluviales o de costas adyacentes al propio humedal, así como las islas o extensiones de agua marina de una profundidad*

superior a los seis metros en marea baja, cuando se encuentren dentro del humedal. Esta definición es aceptada internacionalmente y se caracteriza por incluir un amplio abanico de hábitats acuáticos (incluyendo marismas, ríos, lagos, lagunas, deltas, zonas marinas, embalses, canales, etc.), e incluso algunos hábitats que no se pueden considerar estrictamente acuáticos, como islas, playas y otras zonas costeras.

Una definición utilizada para cartografiar humedales es la del Fish and Wildlife Service de Estados Unidos, el cual considera a los humedales como *terrenos transicionales entre sistemas terrestres y acuáticos en los que el nivel freático está usualmente en la superficie o cerca de ésta, o el terreno está cubierto por una estrecha lámina de agua* (Mausbach y Blake-Parker, 2001). A efectos de esta definición, los humedales deben tener uno a más de los atributos siguientes:

1. El terreno debe estar ocupado por especies hidrófitas, al menos temporalmente.
2. El sustrato debe ser predominantemente un suelo hídrico no drenado.
3. El sustrato puede no ser considerado un suelo (puede ser una gravera, roca, coralí) y debe estar saturado con agua o cubierto por una estrecha lámina de agua algún tiempo cada año durante la estación de crecimiento de las especies biológicas.

De estos puntos se deduce que un humedal debe de tener un cierto grado de saturación en agua o encharcamiento, una vegetación adaptada a ambientes inundados y suelos hídricos.

A veces se considera a los humedales como ecotonos, que son *zonas de transición o tensión entre dos o más comunidades, desde el punto de vista de la resistencia/tolerancia a las condiciones físicas (pH, salinidad, humedad,í) o de la competencia por los recursos (nutrientes, agua, etc.)* (Tiner, 1999a). Si se considera a los humedales como áreas que tienden a convertirse con el tiempo en zonas de tierra firme, entonces es normal considerarlos ecotonos entre el medio acuático y terrestre. Sin embargo, la mayoría de los humedales no son ecotonos, aunque en su interior sí pueden aparecer zonas de transición debido a la existencia de gradientes ambientales, fundamentalmente edáficos (como los originados por las variaciones de salinidad e

hidromorfía), que llevarían a una zonación de las comunidades vegetales. A pesar de esta zonación, los humedales pueden ser considerados como ecosistemas estables en el tiempo que no tienen necesariamente que convertirse en un medio únicamente terrestre a menos que la hidrología sea modificada por el hombre (directa o indirectamente), por un cambio climático o por otros eventos catastróficos (Tiner, 1999a).

El Convenio Ramsar destaca los importantes valores de los humedales (Ramsar, 2001), por contribuir a:

- Control de inundaciones: los humedales suelen desempeñar una función crítica en el control de las inundaciones. La destrucción de llanuras inundables para destinarlas a la agricultura o al asentamiento humano ha reducido esta capacidad. La construcción de muros de contención y represas en los ríos para mejorar el control de las crecidas tiene con frecuencia el efecto opuesto. La restauración de llanuras inundables y la demolición de éstas estructuras está contribuyendo a amortiguar los efectos negativos de las inundaciones.
- Reservorios de biodiversidad: más del 40 % de las especies del mundo y el 12 % de todas las especies animales se hallan en los humedales de agua dulce.
- Depuración de aguas: las plantas y los suelos de los humedales desempeñan una función importante como *filtro verde* en la depuración del agua, eliminando parte de las concentraciones de nitrógeno y fósforo disueltos y contribuyendo a disminuir el riesgo de *eutrofización* (fenómeno por el cual se produce en el medio acuático un excesivo crecimiento de los organismos, lo que provoca una disminución de los niveles de oxígeno disuelto y, por tanto, una disminución de la calidad del agua). En este sentido, es común la construcción de humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales por su alta efectividad en la depuración.
- Estabilización de costas y protección contra tormentas: los humedales costeros desempeñan una función crítica en muchas partes del mundo en la protección de la tierra contra los aumentos anormales del nivel del mar como consecuencia de

las tormentas y otros fenómenos climáticos al reducir la fuerza del viento, las olas y las corrientes.

- Retención de sedimentos y nutrientes: los humedales aminoran el paso del agua y estimulan la deposición de nutrientes, sustancias tóxicas y sedimentos transportados por ella. La retención de nutrientes en los humedales hace que sean uno de los ecosistemas más productivos, compitiendo, en este aspecto, incluso con los sistemas de agricultura intensiva. La supervivencia de los deltas costeros depende de los sedimentos y nutrientes transportados por los cursos de aguas, pudiendo ser degradados por las estructuras de ingeniería que entorpecen la circulación natural de éstos.
- Recarga de acuíferos: muchos humedales contribuyen a recargar acuíferos subterráneos, que almacenan el 97 % de las aguas dulces no congeladas del mundo. Las aguas subterráneas revisten una importancia crítica ya que en muchos programas de regadío son la única fuente de agua, además para miles de millones de personas suponen la única forma de obtener agua potable.
- Mitigación del cambio climático: los humedales posiblemente almacenen hasta el 40 % del carbono terrestre mundial; destacando las turberas y los humedales arbolados. La conversión de humedales para uso agropecuario y su destrucción provoca la liberación de grandes cantidades de dióxido de carbono, el gas responsable de, al menos, el 60 % del efecto de aumento de la temperatura mundial.
- Valor cultural: con frecuencia los humedales revisten importancia religiosa, histórica, arqueológica o por otros motivos culturales en el plano local o nacional, pese a lo cual es un tema esencialmente inexplorado y mal documentado. Un estudio preliminar de los sitios Ramsar puso de manifiesto que más del 30 % de un conjunto de 603 humedales presentaban alguna importancia arqueológica, histórica, religiosa, mitológica o cultural a nivel local o nacional.

- Valor recreativo-turístico: muchos humedales son lugares de destino turístico de primer orden; algunos de los más notables están protegidos como parques nacionales, bienes del Patrimonio Mundial, sitios Ramsar o Reservas de la Biosfera. Además, generan ingresos apreciables a nivel local y nacional. Millones de personas practican actividades recreativas como la pesca, la caza, la vela, etc. Los humedales son lugares ideales para involucrar al público en general, y a los alumnos de escuelas primarias en particular, en experiencias de aprendizaje en un clima eminentemente recreativo, para elevar la conciencia respecto a las cuestiones ambientales.

1.2. LOS SUELOS DE LOS HUMEDALES

1.2.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES Y TIPOLOGÍA

En la literatura se han utilizado diferentes términos (como hídrico o hidromorfo) para designar a los suelos de los humedales, pero en todos los casos la característica que mejor los identifica es la *hidromorfía*, que se puede definir como un estado permanente o temporal de saturación de agua en el suelo que lleva asociado la existencia de condiciones reductoras (Tiner, 1999b). Desde el punto de vista legal, y como criterio de gestión ambiental, el Comité Técnico Nacional de Suelos Hídricos del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (NTCHS-USDA) utiliza el término *suelo hídrico*, al que define como *un suelo formado bajo condiciones de saturación o encharcamiento, durante tiempo suficiente en la estación de crecimiento de los organismos, para desarrollar condiciones anaerobias en su parte superior* (Mausbach y Blake-Parker, 2001).

La saturación del suelo en agua puede llevar al agotamiento del oxígeno libre y, por tanto, a condiciones de anaerobiosis. La difusión del oxígeno en un suelo saturado en agua es 10000 veces menor que en suelos aireados y, en estas condiciones, la respiración de los microorganismos provoca el agotamiento del oxígeno del suelo en cuestión de horas o pocos días (Tiner, 1999b). No obstante, varias razones pueden provocar que exista saturación del suelo sin anaerobiosis:

1. Temperaturas menores de 1 °C, las cuales impiden la actividad de los microorganismos, que son los que consumen el oxígeno.
2. Ausencia de materia orgánica, ya que sin un sustrato que consumir los microorganismos no agotarían el oxígeno.
3. Movimiento suficiente del agua que satura el suelo como para permitir su oxigenación.
4. Elevados contenidos en carbonato cálcico y/o sódico que elevan el pH, lo que desplaza las reacciones redox hacia la oxidación.

Por tanto, ya que un suelo que sufre hidromorfía no siempre es anaerobio, parece más adecuado utilizar, en general, el término *suelo hidromorfo* en lugar de suelo hídrico (Tiner, 1999b).

Es extremadamente difícil establecer valores umbrales de humedad para considerar la presencia o no de un humedal, y generalmente se debe recurrir a indicadores como la vegetación o a los rasgos edáficos como criterio para establecer la existencia de estos ecosistemas. Los suelos, cuando presentan síntomas de hidromorfía, muestran unos patrones de color característicos con moteados y coloraciones grises, rojas, amarillas, marrones o negras, relacionados con la reducción y translocación de los compuestos de hierro, manganeso y/o azufre, llamados *rasgos redoximórficos*, que son usados a menudo para describir el perfil edáfico (Vepraskas, 2001).

Cuando en los humedales los suelos son salinos se habla de *saladares*. Se consideran *suelos halomorfos* o *salinos* aquellos en los que existe una acumulación de sales tan elevada, que interfiere en el correcto crecimiento de las plantas no especializadas. En consecuencia, las especies vegetales que se desarrollan en los saladares cuentan con adaptaciones específicas para tolerar la salinidad. Un suelo se considera salino cuando tiene un valor de conductividad eléctrica en el extracto de saturación mayor de 2 dS m⁻¹ (Richards, 1974). Cuando la concentración de sodio en el complejo de cambio es elevada (más del 15 %), se habla de *suelos sódicos*, que pueden ser a su vez salinos o no, dependiendo de su valor de conductividad eléctrica.

Las sales pueden provenir directamente de ciertas rocas que las contengan, o de capas freáticas que se carguen en sales al atravesar dichas rocas y que al aflorar salinizen el suelo. En las zonas costeras el origen de la salinidad edáfica suele estar en la existencia de una intrusión marina de agua salada que al ascender por capilaridad o inundar el suelo lo impregna de sales. La salinización depende de la profundidad del nivel freático y de los periodos de inundación, ya que la concentración de sales puede variar considerablemente tanto espacial como temporalmente. Además, pueden existir también procesos de salinización antrópica debido al uso de aguas de mala calidad para el riego.

Desde el punto de vista de su clasificación, los suelos hidromorfos suelen quedar bien definidos debido a sus peculiaridades. Las claves de taxonomía de suelos del Soil Survey Staff (2003) se basan fundamentalmente en los criterios de condiciones ácuicas, materiales sulfídicos y régimen de humedad ácuico para caracterizar a los suelos saturados en agua durante periodos prolongados de tiempo. Los suelos minerales que cumplen con alguna de estas características tienen subórdenes propios dentro de diversos órdenes (Aquents, Aquepts, Aquerts, Aquods, Aquolls, Aquox y Aquults), aparecen en otros subórdenes a nivel de gran grupo (Aquicambids, Aquisalids, Aquiturbels y Aquorthels) o, en numerosas ocasiones, la referencia a la hidromorfía se introduce a nivel de subgrupo (por ejemplo Aquic Petrocalcids). Si se trata de suelos orgánicos quedan incluidos en el orden Histosols.

Según el sistema de clasificación de suelos de la World Reference Base (WRB, 2006), los suelos orgánicos hidromorfos se incluyen en los Histosoles, mientras que los minerales pertenecerán a diversos grupos de referencia según sus características. En este caso, los rasgos más habituales son definidos por las propiedades gleicas, estágnicas y los materiales sulfídicos. El prefijo Gleyic aparece, de una u otra forma, en todos los grupos de referencia, excepto en aquéllos que por su propia definición tienen características de suelos hídricos como ocurre, por ejemplo, con los Gleysoles, Plintosoles y Ferralsoles.

Respecto a los suelos salinos, el suborden Salids del Soil Survey Staff (2003) incluiría los que podrían considerarse como más característicos, aunque la presencia de sales queda recogida en numerosas ocasiones a diferentes niveles taxonómicos. En el

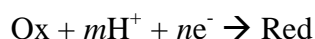
sistema WRB (2006) los suelos salinos típicos se incluirían en los Solonchaks, aunque los elementos formativos que indican la presencia de sales solubles y/o sodio en el complejo de cambio se admiten en muchos otros como los Histosoles, Cryosoles, Vertisoles, Fluvisoles, Geysoles, Andosoles, Solonetz, Planosoles, Phaeozems, Gypsisoles, Calcisoles, Luvisoles, Cambisoles, Arenosoles y Regosoles.

1.2.2. BIOGEOQUÍMICA DE LOS SUELOS INUNDADOS

1.2.2.1. El potencial redox. Definición y utilidades

Las reacciones químicas de los suelos y sedimentos implican transferencias de electrones y protones (Baas Becking et al., 1960). La oxidación ocurre cuando hay una pérdida de electrones en ese proceso de transferencia, mientras que la reducción ocurre cuando hay una ganancia de electrones. La especie oxidante es la aceptora de electrones, y por tanto la que se reducirá en el proceso, mientras que la especie reductora es la que los cede, y por tanto se oxidará. Los electrones no están libres en la solución del suelo, luego el agente oxidante y el reductor deben estar en íntimo contacto (Sparks, 2003). La medida de la disponibilidad de electrones en estas reacciones se realiza a través del potencial de oxido-reducción o potencial redox (Eh) (Patrick et al., 1996).

En el suelo las reacciones de reducción pueden representarse de la siguiente forma:



donde Ox es la especie oxidante o aceptora de electrones, Red es la especie reductora o donadora de electrones, m el número de protones y n el número de electrones implicados en la reacción. Los electrones deben ser suministrados por otro componente que se oxidará; en los suelos la materia orgánica es la principal fuente de electrones. Esta reacción puede describirse a través del cambio de la energía libre de Gibbs (\hat{G}):

$$\hat{G} = \hat{G}^0 + R T \ln [(\text{Red})/(\text{Ox}) (\text{H}^+)^m]$$

donde ΔG^0 es la variación de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. La ecuación de Nernst expresa la reacción de reducción en términos de energía electroquímica (milivoltios) usando la equivalencia $\Delta G = -n E F$:

$$E_h = E^0 \text{ ó } (R T/n F) \ln [(Red)/(Ox)] \text{ ó } (m R T/n F) \ln H^+$$

donde E_h es el potencial de electrodo, E^0 el potencial estándar, F la constante de Faraday, n y m el número de electrones y protones intercambiados respectivamente, y (Red) y (Ox) las actividades de las especies reductoras y oxidantes. De esta ecuación se deduce que la determinación del E_h nos dará información cuantitativa de la disponibilidad de electrones. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la ecuación de Nernst es válida para predecir las actividades de las especies redox solamente cuando el sistema está en equilibrio, que es raramente el caso de los suelos y sedimentos. Luego en tales sistemas heterogéneos la determinación de las actividades de las especies redox es poco fiable (Bohn, 1968).

Sustituyendo los valores de las constantes la ecuación queda simplificada en la siguiente forma:

$$E_h(\text{mV}) = E^0 \text{ ó } (59/n) \log [(Red)/(Ox)] + 59 (m/n) \text{ pH}$$

esta última ecuación revela que el potencial redox (E_h) aumenta cuando se incrementan las concentraciones de protones (disminuye el pH) y componentes oxidantes, y disminuye cuando aumenta la concentración de componentes reductores (Patrick et al., 1996). El importante papel del pH en las reacciones redox es evidente si se observa detenidamente la última ecuación. Cuando la relación m/n es la unidad, teóricamente se predice un cambio de 59 mV de potencial redox por unidad de pH. A menudo este valor se usa para ajustar las medidas de E_h a un determinado valor de pH. Sin embargo, la pendiente E_h/pH varía dependiendo de las especies oxidantes y reductoras implicadas. Por ejemplo, para la reducción del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a Fe^{2+} el cambio esperado es de + 177 mV por unidad de pH, basándose en una relación m/n de tres (24/8), de hecho, este valor ha sido determinado experimentalmente por Patrick (1964) (en Patrick et al., 1996). De estas últimas aseveraciones podría deducirse que las parejas

redox controlan el pH del sistema. Mientras que esto puede ser cierto para soluciones en condiciones controladas de laboratorio, el pH de los suelos y sedimentos se encuentra tamponado por los silicatos, carbonatos y oxihidróxidos insolubles que no están implicados en las reacciones redox (Bohn, 1969). Por tanto, no es sorprendente que sea inapropiado aplicar el factor de corrección de 59 mV (Bohn, 1969; Ponnampetuma, 1972).

El Eh es positivo y elevado en sistemas altamente oxidantes mientras que es negativo y bajo en sistemas fuertemente reductores; no hay un punto neutral como en el caso del pH. El Eh, como el pH, es un factor de intensidad (Sparks, 2003) y sirve para caracterizar el grado de reducción u oxidación de un suelo, relacionándolo con procesos biológicos que ocurren cuando hay inundación (Patrick et al., 1996). Según Vepraskas y Faulkner (2001) y Otero y Macías (2003), a pH neutro, se diferenciarían tres estados de acuerdo al Eh:

ÉÓxico: valor de Eh $> + 300$ mV. Son los suelos donde el oxígeno actúa como aceptor de electrones en la respiración microbiana, reduciéndose a agua.

ÉSubóxico: valor de Eh comprendido entre $+ 300$ y $+ 100$ mV. Son los suelos donde se puede producir la reducción del nitrato, del manganeso y del hierro.

ÉAnóxico: Eh $< + 100$ mV. En ellos se puede producir la sulfato-reducción y, en último caso extremo, la metanogénesis.

Aparte de para caracterizar el estado de oxido-reducción de un suelo, el Eh tiene otras muchas aplicaciones. Su medida suministra información sobre las condiciones que favorecen la biodisponibilidad de los metales pesados (Gambrell et al., 1977; Reddy y Patrick, 1977), cambios en el metabolismo de las plantas (Mendelssohn et al., 1981), distribución de especies de plantas (Josselyn et al., 1990) y localización de humedales (Faulkner et al., 1989). Además, se pueden construir, para cada metal, diagramas donde en el eje de ordenadas se colocan los valores de Eh (o de pE, concepto que se explicará brevemente a continuación) y en el de abscisas los de pH, llamados diagramas de Pourbaix, que permiten conocer para unas determinadas condiciones de Eh (o pE) y pH

del medio cuál es la especie química predominante. Para la construcción de estos diagramas, nuevamente se asume el equilibrio químico (Essington, 2004a).

El concepto de pE (también expresado como pe) se desarrolla a partir de considerar la reacción de reducción en el suelo como un equilibrio. Igual que el pH representa el logaritmo negativo de la concentración de protones, el pe representa el logaritmo negativo de la concentración de electrones. A 25 °C $pe = Eh(mV)/59$. Nuevamente el pe representa un factor de intensidad, en sistemas fuertemente oxidantes la actividad electrónica es baja y el pe es grande y positivo. En sistemas reductores el pe es pequeño y negativo (Sparks, 2003). Sposito (1989) definió a los suelos óxicos (oxidados) como aquéllos que presentan $pe > +7$, subóxicos aquéllos con $+2 < pe < +7$, y anóxicos (reducidos) aquéllos con $pe < +2$, tomando como referencia un pH = 7.

1.2.2.2. Secuencia de reducciones en los suelos hidromorfos

Cuando un suelo se inunda, el intercambio de gases entre éste y el aire se inhibe bruscamente, produciendo normalmente condiciones anaerobias. En un suelo bien aereado, la concentración de oxígeno es solamente un 20 % menor que en la atmósfera. Esto es debido a que el coeficiente de difusión del oxígeno en el aire es muy alto ($2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Sin embargo, el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua es unas 10000 veces menor ($0.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) (Gambrell y Patrick, 1978; Cresser et al., 1993), como se comentó anteriormente, de modo que a los pocos días o incluso a las pocas horas de la inundación el oxígeno que queda en el suelo es consumido prácticamente en su totalidad por la respiración microbiana (Kyuma, 2004a). La respiración aerobia continúa hasta que la concentración de oxígeno en la solución edáfica y en la atmósfera del suelo es del orden de milimolar (Cresser et al., 1993). De acuerdo a Greenwood (1961), el cambio de metabolismo aerobio a anaerobio ocurre a concentraciones de oxígeno tan bajas como $3 \times 10^{-6} \text{ M}$. Por debajo de ese valor, muchos descomponedores cesan su actividad o mueren. Estos organismos, que solamente pueden usar el oxígeno como aceptor terminal de electrones, se denominan aerobios obligados e incluyen todos los animales y hongos del suelo, y la mayoría de las bacterias (Cresser et al., 1993). La velocidad a la que el oxígeno es eliminado depende de la temperatura ambiente, de la disponibilidad de substratos orgánicos para la respiración microbiana y, algunas veces, de la demanda química de oxígeno de agentes reductores tales como el hierro ferroso

(Mitsch y Gosselink, 2000). A continuación, las bacterias anaerobias facultativas, seguidas de las anaerobias estrictas, serán las que descompongan la materia orgánica del suelo, usando como aceptores terminales de electrones en su respiración compuestos oxidados del suelo tales como el NO_3^- , Mn(IV) , Fe(III) , SO_4^{2-} , la propia materia orgánica, CO_2 , y quizás incluso el fosfato; que serán reducidos en una secuencia predecida por la termodinámica (Turner y Patrick, 1968; Ponnampereuma, 1972) (Figura 1.1).

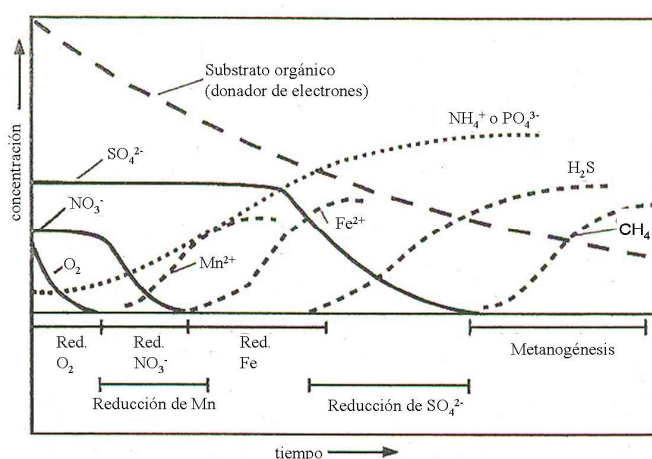


Figura 1.1. Secuencia de transformaciones redox en los suelos tras su inundación. Las concentraciones no están representadas a escala. Obsérvese el solapamiento entre las zonas de desnitrificación y de reducción del manganeso, y cómo la reducción del hierro no comienza hasta que todo el Mn(IV) ha sido reducido. Nótese la disminución gradual del substrato orgánico (el donador de electrones) (Modificado de Mitsch y Gosselink, 2000, después de Reddy y D'Angelo, 1994).

No obstante, hay que tener en cuenta que un suelo inundado no se encuentra uniformemente desprovisto de oxígeno. Normalmente, hay una delgada capa de suelo oxidado de no más de 1 cm de espesor (Patrick y Sturgis, 1955) en la interfase suelo-agua, cuyo oxígeno proviene de la difusión desde la atmósfera y su disolución en el agua; por debajo de esta capa la concentración de oxígeno disminuye abruptamente (Patrick y Mikkelsen, 1971) (Figura 1.2). En el periodo inicial de inundación, la materia orgánica fácilmente degradable es todavía abundante y el oxígeno que alcanza la interfase suelo/agua es consumido vigorosamente por los microorganismos, reduciendo por tanto todo el suelo. Sin embargo, conforme la velocidad de degradación de la materia orgánica disminuye, el suministro de oxígeno excede el consumo por los microorganismos, provocando la diferenciación de la capa oxidada (Kyuma, 2004a). Esta franja, cuyo grosor depende del balance entre la entrada del oxígeno y su consumo por el suelo (Kyuma, 2004a), es a menudo muy importante en las transformaciones

químicas y en el ciclo de nutrientes en los humedales (Mitsch y Gosselink, 2000). Los iones oxidados Fe^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- y SO_4^{2-} están presentes en esta zona, mientras que en el suelo anaerobio profundo predominan las formas reducidas (Fe^{2+} , Mn^{3+} , NH_4^+ y S^{2-}). Debido a la presencia de óxidos férricos en esta microcapa (formados a partir de la oxidación del Fe^{2+} que difunde desde el suelo anaerobio), la superficie del suelo a menudo tiene un color marrón o marrón-rojizo, en contraposición al suelo reducido gris-azul o gris-verdoso donde predomina el Fe(II) (Schlesinger, 1997; Mitsch y Gosselink, 2000).

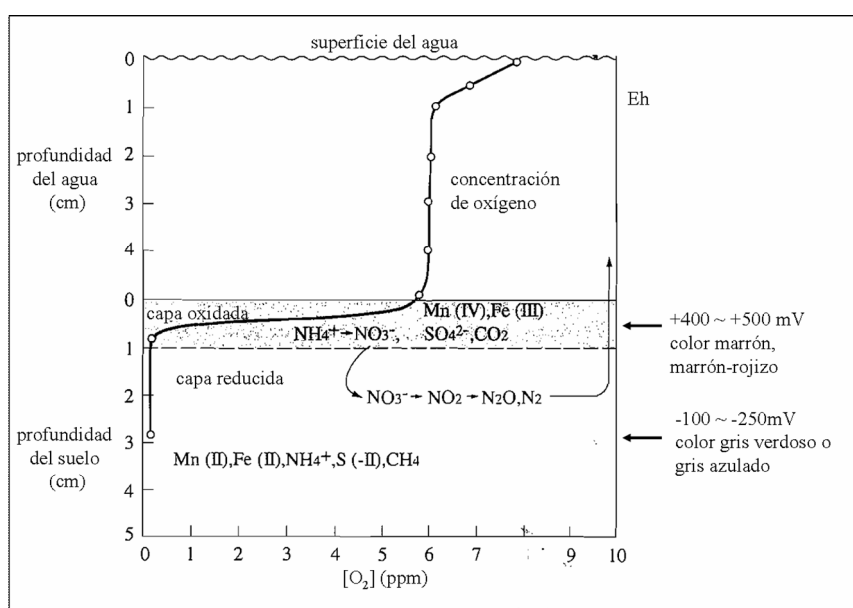
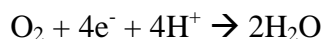


Figura 1.2. Modelo de distribución de oxígeno en un suelo inundado. Se pueden observar las especies redox predominantes en cada capa. (Modificado de Kyuma, 2004a, después de Patrick y Mikkelsen, 1971).

A continuación se describirá más en detalle la secuencia de reacciones redox que se producen en los suelos inundados. Como se ha comentado anteriormente, estas reacciones están mediadas por microorganismos y para que las lleven a cabo necesitan de unas temperaturas adecuadas y de una fuente de carbono oxidable (Jiménez-Cárceles, 2006). Es importante destacar que en esta secuencia las reacciones se suceden en orden decreciente de eficiencia en la obtención de energía, es decir, desde reacciones redox con potenciales positivos altos a aquéllas con potenciales menores o negativos (Kyuma, 2004b). Además, y debido a esta ineficiencia energética, la descomposición anaerobia de la materia orgánica es más lenta que la aerobia, de modo que los suelos hidromorfos tienden a acumular materia orgánica escasamente mineralizada (Jiménez-Cárceles,

2006). De hecho, los suelos húmedos contienen alrededor de un tercio de la materia orgánica almacenada en todos los suelos del mundo (Eswaran et al., 1995).

En la primera reacción, el propio oxígeno es el aceptor terminal de electrones en la llamada respiración aerobia. Esta reacción se produce con potenciales redox de entre + 600 y + 350 mV aproximadamente (Essington, 2004a):



La reducción del nitrato (desnitrificación) es una de las primeras reacciones que se producen cuando se alcanzan condiciones de anaerobiosis en el suelo. El nitrato se convierte en aceptor terminal de electrones con $E_h < + 350$ mV aproximadamente (Essington, 2004a):



En este proceso se produce nitrógeno gaseoso (N_2) que se pierde hacia la atmósfera, aunque también es posible la formación de otros subproductos gaseosos de nitrógeno (Vepraskas y Faulkner, 2001). Así, éste es el principal mecanismo por el que el nitrato es eliminado de un ambiente anaerobio (Yamane, 1958). La desnitrificación la llevan a cabo bacterias anaerobias facultativas llamadas desnitrificadoras, las cuales utilizan el nitrato (NO_3^-) o el nitrito (NO_2^-) como aceptor final de electrones de su respiración. Por otro lado, así como el oxígeno retrasa la desnitrificación, el nitrato retarda la reducción de otros componentes, previniendo la liberación de Mn^{2+} , Fe^{2+} , S^{2-} , CH_4 y H_2 en los suelos sumergidos (Ponnamperuma, 1955; Ponnamperuma y Castro, 1964; Turner y Patrick, 1968; Yamane y Sato, 1968).

A continuación, los microorganismos anaerobios facultativos empiezan a utilizar el Mn^{4+} como aceptor final de electrones, reduciéndolo a Mn^{2+} . La reacción se produce con potenciales redox menores de entre + 275 o + 250 mV aproximadamente (Essington, 2004a). Por ejemplo:



En esta reacción el dióxido de manganeso (insoluble en agua) es reducido a Mn^{2+} (soluble en agua). Los óxidos de manganeso son notablemente impuros, en general pobremente cristalinos y poseen el manganeso en varios estados de oxidación distintos (+2, +3, +4). Todos estos compuestos participan en los equilibrios redox de los suelos, de modo que la reacción escrita arriba puede que sea bastante diferente de la que realmente ocurra en el suelo (Essington, 2004a; Kyuma, 2004a). Es importante destacar, como puede observarse en la Figura 1.1, que en muchos casos parece haber un solapamiento entre la zona de desnitrificación y la zona de reducción del manganeso (Klinkhammer, 1980; Kerner, 1993); en esa zona la mayoría de los microorganismos son anaerobios facultativos, por lo que pueden tolerar periodos de condiciones aerobias (Schlesinger, 1997).

La siguiente reacción en producirse es la reducción del hierro y la llevan a cabo las bacterias anaerobias estrictas. En estado oxidado (3+) el hierro se presenta como un óxido o hidróxido insoluble que da al suelo coloraciones pardas, rojizas o amarillentas con contenidos tan bajos como el 0.1 % o incluso menos, especialmente si el Fe es amorfo y recubre otros minerales (Kirk, 2004a). Cuando se reduce a Fe^{2+} , a partir de + 100 mV de potencial redox (Vepraskas, 2001), se hace soluble en agua y pierde el color. La reacción de reducción es diferente dependiendo del tipo de mineral férrico presente (Vepraskas y Faulkner, 2001). Cuanto menor es el grado de cristalización del mineral de hierro, mayor es el porcentaje de reducción (Asami, 1970). Para minerales amorfos como la ferrihidrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) la reacción es la siguiente:



Existe un escaso solapamiento entre las zonas de reducción del Fe y el Mn, lo que es debido a que las bacterias del suelo muestran una preferencia enzimática por el Mn^{4+} . Así que, generalmente, la reducción del Fe^{3+} no comenzará hasta que todo el Mn^{4+} haya desaparecido (Schlesinger, 1997) (Figura 1.1).

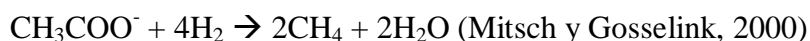
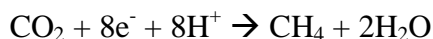
La reducción del sulfato o sulfato-reducción la llevan a cabo un pequeño grupo de bacterias anaerobias obligadas (llamadas sulfato-reductoras) del género *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*, que usan el sulfato (SO_4^{2-}) como aceptor de

electrones en su respiración (Ponnamperuma, 1972). La reacción se produce cuando las condiciones son altamente reductoras con $Eh < -200$ mV (Vepraskas, 2001):



En esta reacción el sulfato es reducido a ácido sulfhídrico (H_2S), gas que produce el olor a huevos podridos típico de los suelos hidromorfos en condiciones de fuerte anaerobiosis. A menudo, la pérdida de H_2S de los humedales es mucho más lenta que la velocidad de la sulfato-reducción en profundidad, ya que este gas reacciona con otros componentes del suelo como el hierro, precipitando como FeS y piritita (FeS_2). Este último mineral puede formarse tanto en condiciones aerobias como anaerobias (Schlesinger, 1997), como se explicará más en detalle en el apartado 1.3.1. (Dinámica del azufre en los humedales).

Finalmente, en las condiciones más reductoras, algunos compuestos orgánicos provenientes de la fermentación de la materia orgánica (acetato principalmente) y el CO_2 se convierten en aceptores terminales de electrones con $Eh < -250$ mV (Cresser et al., 1993), produciéndose gas metano, como por ejemplo en las siguientes reacciones:



La metanogénesis la llevan a cabo un grupo de bacterias anaerobias estrictas llamadas metanógenas (Madigan et al., 2004a).

Así mismo, se ha documentado la posible producción de gas fosfina (PH_3) mediante la reducción microbiológica de fosfato en unos pocos ambientes con condiciones de extrema reducción (Dévai et al., 1988; Gassmann y Glindemann, 1993).

Si la superficie del suelo de un humedal se expone al aire, como podría ocurrir debido a las fluctuaciones estacionales del nivel del agua, la posición de cada reacción redox descenderá en el perfil ya que el oxígeno penetrará en el suelo y las condiciones anaerobias se presentarán a mayor profundidad (Megonigal et al., 1993).

También es importante destacar el concepto de competencia entre aceptores de electrones en suelos reducidos. Está ampliamente documentado que la presencia en el suelo de aceptores de electrones que presentan Eh altos, inhibe la respiración con aceptores de electrones a menores potenciales redox. Una elevada concentración de un determinado aceptor de electrones tampona el Eh del suelo. Por ejemplo, elevadas concentraciones de nitratos en la solución del suelo estabilizan el Eh alrededor de + 200 mV (a pH 7), incluso aunque la materia orgánica fresca pueda implicar un alto poder reductor (Cresser et al., 1993), impidiendo por tanto la reducción del Fe(III), Mn (III,IV) y demás eslabones de la secuencia de reacciones en los suelos anaerobios, como se citó anteriormente en este mismo apartado.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que el metabolismo puede combinar inesperadas parejas de elementos en reacciones redox. Straub et al. (1996) encontraron que la reducción microbiológica de nitrato puede acoplarse a la oxidación del Fe(II) en sedimentos anaerobios, cuando se trabaja en condiciones de laboratorio con el catión ferroso como único donador de electrones o como donador adicional en presencia de acetato. Estos autores concluyeron que este proceso puede contribuir significativamente a la producción de hierro férrico.

1.2.3. COMPONENTES DEL SUELO QUE PARTICIPAN EN LA RETENCIÓN DE METALES

La capacidad depurativa de los humedales depende en gran medida de los procesos físicos, químicos y microbiológicos que ocurren en sus suelos. La permanencia de una lámina de agua durante periodos prolongados de tiempo favorece las interacciones entre las fases sólido-líquido. De esta manera, se favorecen las posibilidades del suelo de precipitar, neutralizar o retener las sustancias disueltas, a través de los procesos biogeoquímicos que en ellos se desarrollan (Jiménez-Cárceles, 2006).

En cualquier suelo existen numerosos componentes que poseen capacidad de fijación de compuestos en forma iónica y capacidad de amortiguación frente a ciertas reacciones y procesos que se dan en la fase líquida o *solución edáfica* (Porta et al., 2003).

Entre estos compuestos destacan:

1. Los filosilicatos de la fracción arcilla.
2. Los óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn.
3. La materia orgánica.
4. Los carbonatos.
5. Los sulfuros.

Los filosilicatos, mayoritariamente en la fracción arcilla, son compuestos laminares cristalizados de sílice e hidróxidos de Al, Fe y Mg. Sus propiedades superficiales (área y presencia de carga eléctrica negativa) parecen ser fundamentales para determinar la capacidad de tamponamiento y sumidero de los suelos (Kabata-Pendias, 2001a), ya que son capaces de adsorber e intercambiar cationes con la solución edáfica (Kirk, 2004a).

Los oxihidróxidos de Fe, Al y Mn son compuestos muy extendidos en la litosfera, y que en el rango de pH normalmente encontrados en los suelos son insolubles. No tienen carga estructural, aunque dependiendo del pH sí la pueden desarrollar el disociarse sus grupos hidroxilo (Kirk, 2004a). Los oxihidróxidos de Fe y Mn se presentan en los suelos en forma de nódulos, concreciones, cemento entre partículas o simplemente recubriéndolas (Jenne, 1968), y tienen una gran capacidad de retención de metales (principalmente de Cu, seguido de Zn y Pb, y después Cd y Mn; Kabata-Pendias, 2001a) mediante diversos mecanismos: coprecipitación, adsorción, formación de complejos superficiales, intercambio iónico y penetración en la red cristalina (Hall et al., 1996). Sin embargo, el papel de los oxihidróxidos de Al en la retención de metales pesados suele ser menor, aunque en algunos suelos y para ciertos metales pesados su influencia puede ser mayor que la de los oxihidróxidos de Fe y Mn (Kabata-Pendias, 2001a).

Los carbonatos pueden retener los metales pesados por adsorción, oclusión, precipitación o coprecipitación (Clevenger, 1990; Shuman, 1991), aunque su influencia suele ser baja. Sin embargo, en determinados suelos donde el contenido de materia orgánica y de oxihidróxidos de Fe y Mn es escaso, los carbonatos pueden ser el principal sumidero de elementos metálicos (Stone y Droppo, 1996). Los metales pesados que poseen una mayor afinidad por los carbonatos son el Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U y Zn (Kabata-Pendias, 2001a).

Así mismo, los metales pueden presentarse asociados a varias formas de materia orgánica: organismos vivos, detritos de la biota, capas que recubren las partículas minerales, etc. (Tokalioglu et al., 2000). De entre los diferentes componentes orgánicos del suelo implicados en la unión con los metales, destacan cuantitativamente las sustancias húmicas (Linehan, 1976), debido a su elevada densidad de carga superficial que les confiere una alta capacidad para unirse a coloides de la fracción arcilla, formando los complejos arcillo-húmicos de gran importancia para la captación de iones de la fase líquida (Wild, 1989; Kirk, 2004a). Las sustancias húmicas poseen una gran cantidad de grupos funcionales (CO_2 , OH, $\text{C}=\text{C}$, COOH , SH, CO_2H) que les permiten formar complejos con los metales mediante procesos como el intercambio iónico, sorción superficial, quelación, coagulación y peptización (Kabata-Pendias, 2001a). El orden más probable de fuerza de unión de los iones metálicos con la materia orgánica es: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ (Jonasson, 1976).

Debido a la relativa insolubilidad de los complejos con las sustancias húmicas, especialmente en medio ácido, se asume que los metales unidos a la materia orgánica del suelo no están disponibles durante largos periodos de tiempo, aunque los procesos de descomposición pueden movilizarlos (Kennedy et al., 1997). Por tanto, la materia orgánica puede actuar como un importante regulador de la movilidad de los metales en los suelos; sin embargo, en la mayoría de los suelos minerales no representa más de un 2 % del peso total del suelo y su importancia como controlador del comportamiento de los metales en los suelos se ve minimizada (Kabata-Pendias, 2001a). No obstante, esta fracción es especialmente importante en sedimentos contaminados y en los lodos de las aguas residuales, donde incluso puede dominar la distribución de los metales (Ridgway y Preece, 1987).

Así mismo, la asociación de los elementos metálicos con ciertos compuestos orgánicos puede tener el efecto contrario, es decir, puede conducir a un incremento en la disponibilidad de éstos; en este caso, debido a la formación de quelatos solubles entre los elementos metálicos y los exudados orgánicos de la raíz (ácidos orgánicos de cadena corta y aminoácidos), lo que puede facilitar la absorción por las raíces de determinados elementos necesarios para la planta (Lindsay et al., 1966).

Los sulfuros (y sulfatos) son compuestos que no se presentan en los suelos que se desarrollan en climas húmedos, sin embargo, en suelos de zonas climáticas áridas pueden ser el factor dominante en el comportamiento de los metales. Los iones metálicos (principalmente Fe^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} y Cu^{2+}) pueden precipitar y quedar inmovilizados en forma de sulfuros relativamente estables en las condiciones reductoras de los suelos inundados, cuando el pH es ácido o neutro. Además, otros metales pesados (Cd, Co, Ni, Sn, Ti y Zn) pueden coprecipitar con los sulfuros de Fe (Vochten y Geyes, 1974; Jenne, 1977). Todos estos elementos pueden ser movilizados en condiciones oxidantes, las cuales provocan la transformación de los sulfuros a sulfatos solubles con la consiguiente liberación de los metales (van den Berg et al., 1999; Billon et al., 2001; Kabata-Pendias, 2001a; Jacob y Otte, 2003).

1.3. CICLOS DEL AZUFRE Y DEL HIERRO EN LOS HUMEDALES

Debido a las condiciones de hidromorfía típicas de los humedales, las transformaciones de compuestos en estos ambientes tienen ciertas peculiaridades con respecto a las que se producen en los suelos óxicos. A continuación se comentarán, por su importancia y por su relación con este trabajo, las principales reacciones en las que participan el azufre y el hierro en los humedales.

1.3.1. DINÁMICA DEL AZUFRE EN LOS HUMEDALES

Los principales estados de oxidación del azufre (S) en los humedales son: -2, 0, +2 y +6, correspondiendo a sulfuros (S^{2-}), azufre elemental (S^0), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) y sulfato (SO_4^{2-}), respectivamente. Este elemento se combina con hidrógeno para formar sulfuros, siendo el más común el sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico, H_2S , el principal gas volátil de azufre, que cuando se libera de los suelos de los humedales

provoca el característico olor a huevos podridos (Mitsch y Gosselink, 2000), como ya se comentó anteriormente. Además, en determinadas condiciones, puede combinarse con los metales, formando sulfuros metálicos.

En los humedales la mayor parte del azufre de los suelos se presenta en formas orgánicas (> 70 %), repartiéndose el resto entre los sulfuros (< 10 %), sulfatos disueltos (< 20 %) y gases como el H_2S y el dimetilsulfuro óDMS- (< 5 %) (Vepraskas y Faulkner, 2001).

Las transformaciones del azufre están mediadas principalmente por procesos biológicos que dependen del pH y del potencial redox del sistema (Vepaskas y Faulkner, 2001). No obstante, algunas de sus transformaciones se producen en cantidad significativa tanto química como biológicamente (Madigan et al., 2004a). En las zonas aerobias de un suelo hidromorfo actúan los procesos de inmovilización, la mineralización de azufre orgánico a sulfatos y la oxidación de sulfuros y azufre elemental. En condiciones reductoras son los procesos de sulfato-reducción los que actúan para producir ácido sulfhídrico durante la respiración de las bacterias anaerobias estrictas (Vepraskas y Faulkner, 2001) (Figura 1.3).

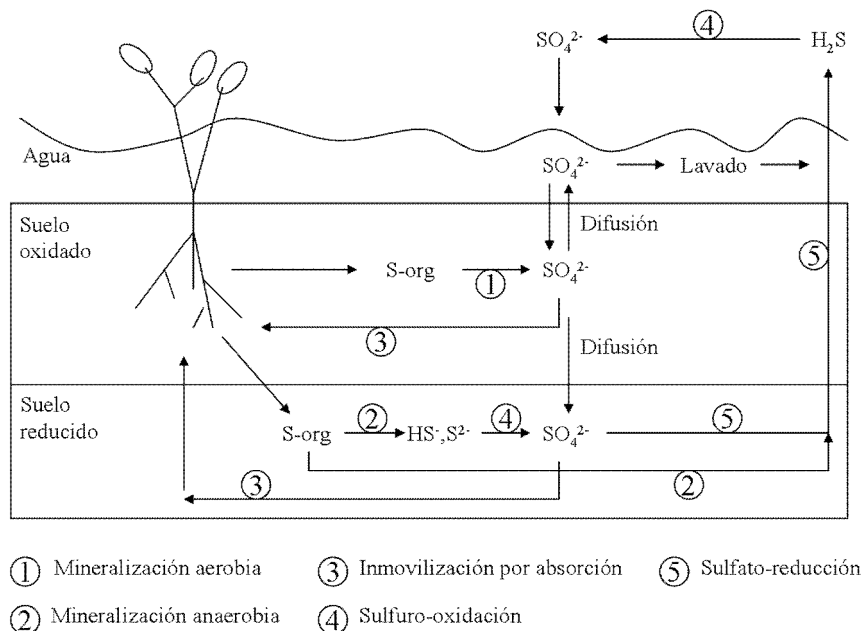
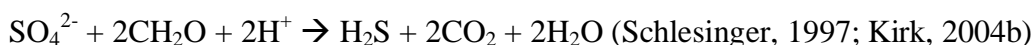


Figura 1.3. Esquema del ciclo del azufre en un humedal (adaptado de Vepraskas y Faulkner, 2001). S-org: azufre orgánico.

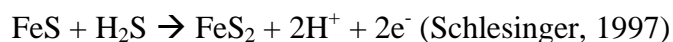
La reducción de los sulfatos o *sulfato-reducción* es un proceso que se realiza en ambientes reductores con abundante materia orgánica y que consiste en el paso del ión sulfato a un estado inferior de oxidación, en general S^{2-} , S^0 ó $S_2O_3^{2-}$ (Jiménez-Cárceles, 2006). En presencia de oxígeno, la principal forma es el SO_4^{2-} , cuya reducción sólo es posible bajo condiciones anaerobias. Por tanto, la presencia de un ambiente anaerobio y de materia orgánica en cantidades significativas son condiciones indispensables para que se produzca la sulfato-reducción (Madigan et al., 2004a; Jiménez-Cárceles, 2006).

Se diferencian dos mecanismos de reducción del sulfato, en los que interviene la materia orgánica: reacciones mediadas por bacterias y reacciones termoquímicas o abióticas. La reducción de sulfatos vía bacteriana es el principal mecanismo productor de sulfuros. La reducción bacteriana la llevan a cabo las bacterias sulfato-reductoras, un grupo de bacterias anaerobias estrictas ampliamente distribuido en la Naturaleza (destacando los géneros *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum* -Schlesinger, 1997-) que utilizan la materia orgánica como fuente de carbono y energía, y los sulfatos como aceptores finales de electrones en la cadena respiratoria (Madigan et al., 2004a). La reacción es la siguiente:

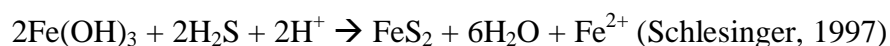


El producto final de esta reacción es el H_2S , un importante compuesto natural que participa en numerosos procesos biogeoquímicos. Aunque el H_2S es volátil, la forma de sulfuro presente en el ambiente depende del pH; con $pH < 7$ predomina el H_2S , mientras que a $pH > 7$ predomina el HS^- y el S^{2-} . En condiciones donde la concentración de sulfato es baja, como por ejemplo en ambientes de agua dulce, la actividad de las bacterias sulfato-reductoras se ve limitada (Madigan et al., 2004a). De modo que puede afirmarse, casi con total seguridad, que la emisión de H_2S por unidad de área es mucho mayor en los saladares que en los humedales no salinos, donde los iones sulfato son mucho menos abundantes (é 2700 mg L^{-1} en agua de mar; é 10 mg L^{-1} en agua dulce) (Mitsch y Gosselink, 2000). Además, el sulfuro puede liberarse a la atmósfera como compuestos orgánicos de azufre, especialmente como dimetilsulfuro (DMS), $(CH_3)_2S$; algunos investigadores creen que este flujo puede ser tan importante o más que el de H_2S en algunos humedales (Faulkner y Richardson, 1989). Se ha estimado en unos 200 mg de azufre por metro cuadrado y año la emisión de H_2S en

humedales (Vepraskas y Faulkner, 2001). Sin embargo, el escape de H_2S hacia la atmósfera es a menudo mucho menor que la velocidad de sulfato-reducción en profundidad, como resultado de las reacciones de este gas con otros componentes del suelo. Brown y MacQueen (1985) encontraron que sólo un 0.3 % del sulfato añadido a un suelo de turbera se recuperaba como H_2S . Los sulfuros solubles son fuertemente reactivos, principalmente con el Fe, que bajo condiciones reductoras se encuentra como Fe^{2+} . Así, en los suelos de los humedales con altas concentraciones de hierro ferroso se forman precipitados de sulfuros de hierro metaestables, entre los que destacan el sulfuro de hierro amorfo (FeS), la mackinawita (FeS), la pirrhotita (FeS) y la greigita (Fe_3S_4), que más tarde se transformarán en pirita (FeS_2) (Otero y Macías, 2001, 2002). Este último mineral es considerado el producto final más abundante de la sulfato-reducción en los saladares (Sherman et al., 1998). La acumulación de sulfuro ferroso provoca el color negro característico de muchos suelos anaerobios donde se produce la sulfato-reducción (Schlesinger, 1997; Mitsch y Gosselink, 2000; Madigan et al., 2004a). La conversión de FeS en pirita se produce mediante la siguiente reacción:

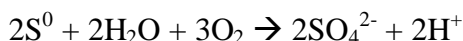
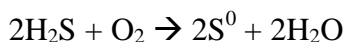


También puede formarse pirita cuando el H_2S difunde hacia arriba en el perfil del suelo, llegando a la zona aerobia donde se encuentra el hierro en estado férrico (Fe^{3+}):

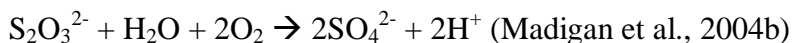


En condiciones óxicas, y a pH neutro, el sulfuro (HS^-) se oxida rápida y espontáneamente (Madigan et al., 2004a). Algunos microorganismos pueden catalizar esta oxidación en condiciones aerobias (mediante el metabolismo quimiolitotrófico del género *Thiobacillus*) o en condiciones anóxicas (por las bacterias fotótrofas rojas y verdes del azufre). En el primer caso, ciertas especies de *Thiobacillus* obtienen energía de la oxidación del H_2S a azufre elemental (S^0), mientras que otras especies del mismo género pueden oxidar el azufre elemental a sulfato. Además, existen otras especies de *Thiobacillus* que pueden oxidar el tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (Madigan et al., 2004b). El segundo caso se trata de bacterias anaerobias estrictas que realizan la fotosíntesis en los suelos anóxicos ricos en sulfatos pero lo suficientemente cerca de la superficie como

para permitir la entrada de luz, oxidando primero el sulfuro de hidrógeno a azufre elemental y posteriormente a sulfato. Para cualquiera de los dos casos las reacciones son las siguientes (Mitsch y Gosselink, 2000):



Para las bacterias quimiolitotróficas que oxiden el tiosulfato en condiciones óxicas la reacción sería:



Estas reacciones producen protones y aniones sulfato (formas disociadas del ácido sulfúrico), provocando la característica disminución del pH del medio (Madigan et al., 2004a, 2004c). De igual forma ocurre con la oxidación de la piritita, donde se genera Fe^{3+} y SO_4^{2-} (véase el siguiente apartado: Dinámica del Hierro en los Humedales).

1.3.2. DINÁMICA DEL HIERRO EN LOS HUMEDALES

El hierro (Fe) constituye el 5 % de la corteza terrestre; segundo en abundancia entre los metales, después del aluminio, y cuarto en abundancia entre los elementos, detrás del oxígeno y silicio. La abundancia terrestre del hierro es tan grande que no se considera un elemento traza en los suelos y las rocas. Sin embargo, juega un papel muy importante en el comportamiento de numerosos metales (Kabata-Pendias, 2001b). Este elemento es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, puede oxidarse a estado +2, +3 o +6. En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ión ferroso (Fe^{2+}) o el ión férrico (Fe^{3+}). El hierro en la forma Fe^{2+} es retenido por el suelo con menor intensidad que la forma Fe^{3+} , que forma complejos con los ácidos húmicos y otros coloides orgánicos (Vepraskas y Faulkner, 2001).

La geoquímica del hierro en el suelo es muy compleja y está determinada principalmente por el cambio rápido de su estado de oxidación en respuesta a las

condiciones fisicoquímicas, principalmente al sistema Eh-pH (Figura 1.4). La regla general que gobierna la movilización y fijación del hierro es que condiciones alcalinas y oxidantes promueven la precipitación del hierro, mientras que condiciones ácidas y reductoras promueven la solubilización de los compuestos de este metal (Kabata-Pendias, 2001b).

En condiciones reductoras se pueden encontrar multitud de precipitados minerales de hierro, entre los que se pueden destacar: la vivianita ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2), hidróxido de hierro (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), hidróxido mixto de Fe(II)Fe(III) ($\text{Fe}_3[\text{OH}]_8$) (Kirk, 2004b), magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) y silicatos de Fe(II) como la greenalita y la chamosita (Ponnamperuma, 1972).

El 20-80 % del Fe presente en los suelos se encuentra formando óxidos de Fe^{3+} . Tras la inundación del suelo, del 1 al 20 % de éste Fe(III), y a veces hasta el 90 %, se reduce a Fe^{2+} soluble o intercambiable (Figura 1.5). Sólo una pequeña parte del Fe^{2+} formado por reducción permanece en disolución. Una fracción importante del Fe^{2+} intercambiable reprecipita a continuación como compuestos mixtos de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de composición incierta en cuestión de pocas semanas. Cuando se deseca el terreno, se produce una rápida reoxidación del Fe^{2+} amorfo e intercambiable a óxidos de Fe^{3+} , inicialmente también amorfos pero que pueden ir recrystalizando lentamente. Estos óxidos amorfos de Fe^{3+} se reducen rápidamente a Fe(II) cuando el suelo vuelve a inundarse. Como resultado, bajo condiciones alternantes de inundación-desección, se observa una acumulación de compuestos amorfos de Fe^{3+} a expensas de los más estables óxidos férricos cristalinos (Vepraskas y Faulkner, 2001; Kirk, 2004a) (Figura 1.5).

Los óxidos amorfos de Fe son del tipo ferrihidrita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y constituyen, probablemente, las formas más activas de retención de sustancias (entre ellas, los metales pesados) al tener mayor relación superficie/área y más lugares de intercambio que las formas cristalizadas (Golterman, 1988). Se ha estimado que entre un 30-60 % del hierro presente en un suelo hidromorfo se corresponde con formas amorfas (Vepraskas y Faulkner, 2001).

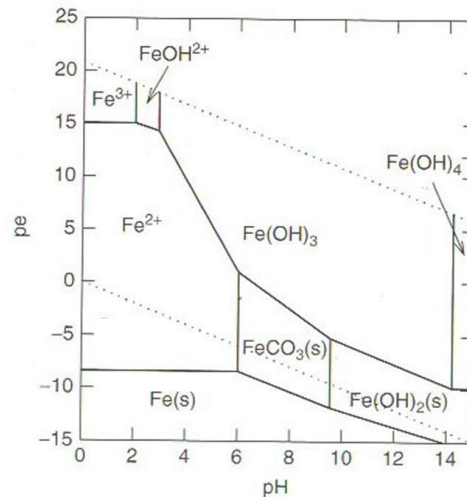


Figura 1.4. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-CO₂-H₂O. El hidróxido férrico amorfo (Fe(OH)₃) es ferrihidrita y FeCO₃ siderita. La ferrihidrita puede formarse en un amplio intervalo de valores de pH y pe, aunque el rango de este último parámetro se estrecha conforme el medio se hace más ácido. Obsérvese la presencia de precipitados de hidróxido ferroso y siderita en condiciones moderadamente reductoras, aunque sólo cuando pH > 7. A pH ácido, el Fe se encuentra principalmente como ión ferroso soluble. El Fe elemental es estable solamente en condiciones fuertemente reductoras, fuera del rango en el que el agua es estable (línea inferior discontinua). Se representa el pe en vez del Eh. (Modificado de Kirk, 2004b, después de Stumm y Morgan, 1996).

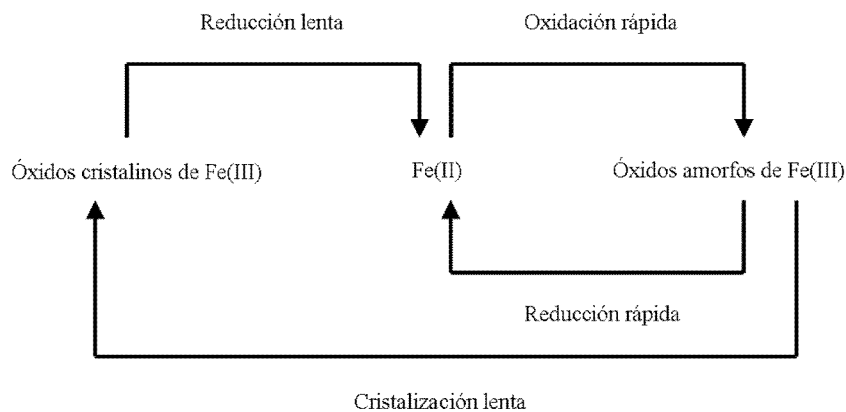
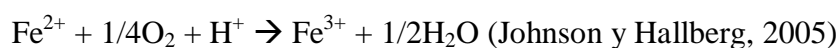


Figura 1.5. Diagrama que muestra la acumulación de compuestos amorfos de Fe(III) bajo condiciones alternantes de inundación-desección (Modificado de Kirk, 2004a, después de Moormann y van Breemen, 1978).

Las reacciones del hierro más interesantes desde el punto de vista de los procesos biogeoquímicos que ocurren en los suelos de los humedales son la oxidación del hierro ferroso y la reducción del hierro férrico (Jiménez-Cárceles, 2006).

La oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} se produce tanto químicamente como a consecuencia del metabolismo quimiolitotrofo, que usa el hierro ferroso como donador de electrones para obtener energía. La oxidación química se lleva a cabo en presencia de oxígeno y ocurre espontánea y rápidamente a pH neutro; el hierro férrico producido (Fe^{3+}) precipita en el agua como hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) altamente insoluble, por lo que el estado ferroso sólo resulta estable durante periodos prolongados bajo condiciones anóxicas. A pH ácido, sin embargo, el hierro ferroso es estable en condiciones óxicas, y se hace necesaria la intervención de los quimiolitotrofos. Entre las especies bacterianas destaca el género *Thiobacillus*, cuya especie más conocida es *Thiobacillus ferrooxidans*, un acidófilo estricto que también es capaz de oxidar compuestos reducidos de azufre (Essington, 2004b; Madigan et al., 2004a, 2004c). Se ha determinado que la actividad microbiana multiplica por un factor de 106 la velocidad de oxidación del hierro ferroso en los drenajes ácidos de minas de carbón (Singer y Stumm, 1970). A pesar de que el Fe^{2+} se oxida químicamente a pH neutro, esta reacción pueden realizarla también bacterias oxidadoras del hierro que prosperan en esos medios neutros, pero son situaciones en las que el hierro ferroso, producido en condiciones anóxicas, difunde hacia las zonas oxigenadas. En la interfase entre los dos ambientes (óxico-anóxico), las bacterias del hierro pueden oxidar el Fe^{2+} antes de que esta reacción ocurra espontáneamente. *Gallionella ferruginea* y *Sphaerotilus natans* son ejemplos de bacterias que viven en esos medios (Madigan et al., 2004c). Cualquiera que sean las condiciones, la reacción es la siguiente:



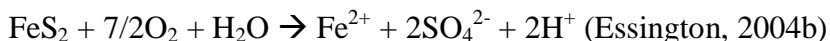
Sumando las dos reacciones, observaríamos el efecto de acidificación del medio que quedaría tras la reacción de oxidación, igual que ocurre en la oxidación de compuestos de azufre:



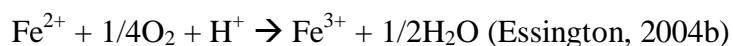
Como se ha comentado más arriba, el ion férrico precipita como hidróxido de hierro del tipo ferrihidrita $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, que se puede identificar como un precipitado amorfo de color amarillo, naranja o rojo, conocido con el nombre de ocre.

Un mineral de hierro de gran importancia es la pirita, frecuentemente encontrada en los residuos mineros. Su oxidación en presencia de agua conlleva que se alcancen pHs realmente bajos (2-2.5), solubilizando el propio hierro, otros metales pesados (Mn, Al, Cu, Ni, Zn) y algunos metaloides (principalmente el As), los cuales pueden alcanzar concentraciones realmente elevadas en la fase líquida (Younger et al., 2002; Essington, 2004b; Johnson y Hallberg, 2005), produciéndose el llamado drenaje ácido de minas (AMD por sus siglas en inglés), un problema medioambiental frecuente en las zonas donde hay minas de carbón (Madigan et al., 2004a).

La oxidación de la pirita es una combinación de reacciones catalizadas química y enzimáticamente. En este proceso puede haber dos aceptores de electrones: oxígeno molecular (O_2) e ion férrico (Madigan et al., 2004a). La reacción, válida también para el mineral marcasita, pues posee igual composición que la pirita aunque diferente estructura cristalográfica (Younger et al., 2002), es la siguiente:

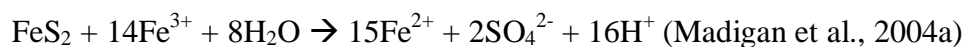


Esta reacción, llamada *reacción iniciadora*, oxida el sulfuro a sulfato y ocasiona las condiciones ácidas bajo las cuales el hierro ferroso que se forma es relativamente estable en presencia de oxígeno (Madigan et al., 2004a). Este proceso iniciador puede ocurrir en ausencia de actividad microbiológica, aunque la intervención de *Thiobacillus thiooxidans* (bacteria oxidadora de azufre elemental y sulfuro) puede acelerarla (Essington, 2004b). A continuación, *Thiobacillus ferrooxidans* y otra bacteria acidófila estricta, *Leptospirillum ferrooxidans*, catalizan la oxidación de iones ferrosos a férricos:



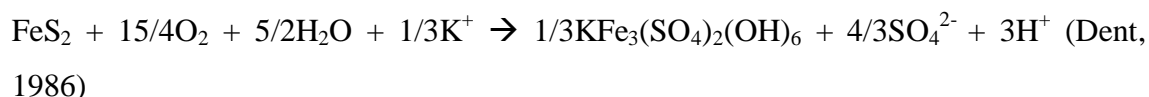
Aunque esta reacción no produce protones (a decir verdad, los consume), es un paso importante en la producción neta de acidez. Los iones férricos formados bajo estas condiciones ácidas, al ser solubles, pueden reaccionar espontáneamente con más pirita,

oxidándola y produciendo más hierro ferroso y acidez (Younger et al., 2002; Essington, 2004b; Madigan et al., 2004a):



Los iones ferrosos formados son oxidados de nuevo a iones férricos por las bacterias *L. ferrooxidans* y *T. ferrooxidans*, y estos iones férricos, a su vez, reaccionan con más pirita. Por tanto, la tasa de oxidación de la pirita aumenta progresiva y rápidamente en un proceso que se conoce como *ciclo de propagación* (Madigan et al., 2004a).

En condiciones altamente oxidantes ($E_h > +400$ mV) y muy ácidas ($\text{pH} < 3.7$), puede formarse el mineral jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) mediante la oxidación de la pirita (Dent, 1986):



La jarosita es un precipitado responsable de las coloraciones amarillentas en el drenaje ácido de minas (Madigan et al., 2004a). Con valores de $\text{pH} > 3.7$, este mineral es metaestable respecto a la goethita (Dent, 1986).

En condiciones reductoras, el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es usado por bacterias anaerobias como aceptor terminal de electrones en su respiración produciendo hierro ferroso soluble (Vepraskas y Faulkner, 2001). La reducción bacteriana del hierro férrico a ferroso es el principal medio de solubilización de este elemento en la naturaleza. Cuando las aguas cargadas de hierro ferroso soluble alcanzan las zonas óxicas, éste se oxida a hierro férrico, precipitando como hidróxido. Además, en presencia de sulfuro de hidrógeno, el Fe^{3+} se reduce químicamente a FeS (Madigan et al., 2004a).

1.4. ADAPTACIONES DE LAS PLANTAS A LA INUNDACIÓN

La deficiencia de oxígeno en el suelo supone el principal problema ecológico para el crecimiento de la planta ya que afecta a sus funciones, tales como la fotosíntesis,

la absorción de agua y minerales, el balance hormonal y la apertura de los estomas (Kozlowski, 1984). Junto con la anoxia/hipoxia, la presencia de toxinas solubles (formas reducidas de hierro y aluminio, ácido sulfhídrico) y el propio agua, las plantas de los humedales deben adaptarse a otras condiciones medioambientales, incluyendo la salinidad, el pH, la disponibilidad de nutrientes, el tipo de sustrato, la menor temperatura del suelo, factores climáticos y la competencia biológica (Tiner, 1999c).

Las plantas desarrollan un amplio rango de adaptaciones que les permiten crecer en el agua o en los humedales. Éstas incluyen respuestas fisiológicas (respiración anaerobia, aumento en la producción de etileno, etc.), adaptaciones morfológicas (hipertrofia del tallo, presencia de raíces adventicias y de sistemas radiculares poco profundos, desarrollo de aerénquima en raíces y otras partes de la vegetación, etc.) y otros tipos de estrategias como pueden ser la germinación de semillas bajo el agua, la regeneración radicular, etc. Posiblemente las adaptaciones morfológicas sean consecuencia de las respuestas fisiológicas. Por otro lado, muchas plantas de humedales son halófitas y poseen adaptaciones únicas para vivir en ambientes salinos estresantes (glándulas secretoras del exceso de sal, hojas reducidas para minimizar la evapotranspiración y la exposición a la sal, una alta absorción de iones como mecanismo osmótico compensatorio, acumulación de sales en las vacuolas celulares, etc.) (Tiner, 1999c).

Las especies que desarrollen mayor número de adaptaciones a la inundación se encontrarán en las zonas más húmedas, y viceversa, las que presenten menos adaptaciones se localizarán en los márgenes de los humedales o en las zonas más elevadas. No obstante, a pesar del énfasis sobre la anaerobiosis, los factores comentados más arriba (salinidad, pH, toxicidad de nutrientes, etc.) también serán determinantes en la zonación de la vegetación en los humedales (Tiner, 1999c).

La adaptación más importante de la vegetación a las condiciones anóxicas del suelo es el desarrollo del aerénquima, un tejido altamente poroso en el córtex de la raíz (Jackson y Armstrong, 1999). A través de este conducto se produce un intercambio de gases entre las partes aéreas de la vegetación y este órgano subterráneo, suministrando oxígeno desde las hojas al extremo de la raíz, que es la zona activa donde se produce la respiración aerobia y la elongación, y enviando dióxido de carbono (CO₂) y otros gases

de la respiración radicular en sentido inverso (Kirk, 2004c). Esta estructura supone además un soporte estructural para la raíz y facilita la difusión del oxígeno a los órganos carentes de él como consecuencia de la anaerobiosis (Tiner, 1999c). No obstante, debe tenerse en cuenta que no todas las especies de humedales desarrollan aerénquima (Smirnoff y Crawford, 1983), estando más desarrollado en las especies monocotiledóneas que en las dicotiledóneas (Reboreda y Caçador, 2007).

Cuando la cantidad de oxígeno suministrado a las raíces a través del aerénquima excede la cantidad que éstas necesitan para su respiración aerobia, se produce la difusión del oxígeno sobrante hacia el suelo anaerobio circundante, donde la concentración de oxígeno es bastante menor, proceso que se conoce como la pérdida radial de oxígeno (ROL, *radial oxygen loss*). Esta difusión de oxígeno conlleva la aparición de una capa de suelo oxidado alrededor de las raíces vivas de las plantas de los humedales (Figura 1.6). La presencia de esta rizosfera oxidada supone por sí una evidencia directa del crecimiento de la vegetación en condiciones anaerobias (Tiner, 1999c) y puede interpretarse como otra interfase aerobia-anaerobia junto con la presente entre la superficie del suelo y el agua (Kyuma, 2004a; Figura 1.2). La pérdida radial de oxígeno se considera un importante mecanismo de protección de la vegetación ante sustancias dañinas como el ácido sulfhídrico y formas reducidas de hierro y manganeso, y una forma de aumentar la absorción de nutrientes (que necesita de la respiración aerobia por parte de las raíces para que se lleve a cabo -Armstrong, 1979-). De hecho, la rizosfera oxidada puede promover el establecimiento de una importante comunidad micorrícica, muy importante para la captación de nutrientes por las plantas, y que bajo condiciones anaerobias está inhibida (Hook, 1984). También facilita los procesos de nitrificación-desnitrificación, oxidando amonio (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-) (Tiner, 1999c).

Cuando el oxígeno liberado por la raíz entra en contacto con el hierro reducido soluble (Fe^{2+}), se produce la precipitación de éste sobre la superficie de la raíz, o cerca de ella, en forma de capas de hidróxido de hierro(III), llamadas placas de hierro, que destacan por su color marrón rojizo (Chen et al., 1980; Crowder et al., 1987; Mendelssohn y Postek, 1982; Otte et al., 1989). Así, en las cercanías de la raíz, la concentración de Fe(II) cae bruscamente por lo que más Fe(II) difunde desde el suelo reducido para oxidarse en la rizosfera (Tinker y Nye, 2000), creándose un gradiente de

difusión de Fe(II) hacia la raíz (Kirk, 2004c) (Figura 1.6). Las placas de hierro contienen gran variedad de metales, como cinc, y el metaloide arsénico (Otte et al., 1989; Otte, 1991; St-Cyr y Campbell, 1996; Hansel et al., 2001), que son liberados desde el suelo reducido circundante e inmovilizados en las placas de hierro, aunque el mecanismo de secuestro de estos metales todavía no se conoce del todo (Hansel et al., 2001). Así, junto con la difusión del Fe(II), se crea un flujo de elementos metálicos hacia las raíces, concentrándose en la rizosfera a niveles por encima de los encontrados en el suelo circundante (Jacob y Otte, 2003). No obstante, no siempre se observa este enriquecimiento de metales en la rizosfera de las plantas de humedales. Factores como la especie estudiada, el potencial redox, el pH y el contenido en materia orgánica pueden explicar estas diferencias (Jacob y Otte, 2003).

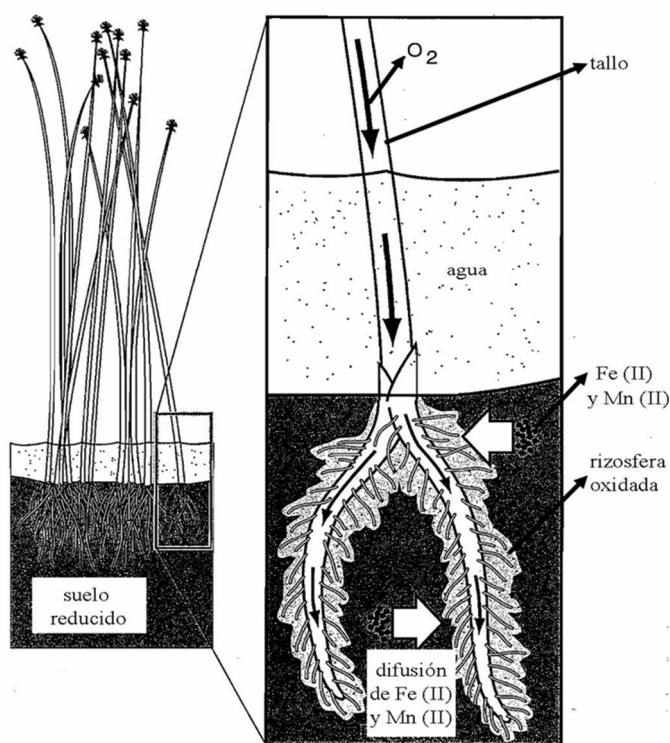
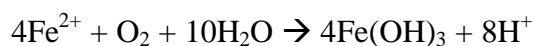


Figura 1.6. Formación de rizosferas oxidadas alrededor de las raíces de una planta de humedal debido al transporte del exceso de oxígeno hacia el suelo que rodea las raíces. Se observa la difusión hacia las raíces del Fe(II) (también Mn(II)) donde precipitará para formar las placas de hierro o las rizoconcreciones. (Modificado de Mitsch y Gosselink, 2000).

La oxidación de Fe(II) para formar hidróxido férrico genera protones, como ya se comentó en el apartado 1.3.2. (Dinámica del hierro en los humedales):



de modo que el pH en la rizosfera tiende a caer respecto al suelo circundante no influenciado por la raíz (Begg et al., 1994; Kirk y Bajita, 1995; Tinker y Nye, 2000; Kirk, 2004c). La caída del pH es todavía mayor que la debida simplemente a este proceso pues, como las raíces absorben más cationes que aniones, para mantener la neutralidad eléctrica liberan protones. No obstante, la disminución del pH puede verse amortiguada en parte por un descenso de los niveles de ácido carbónico (H_2CO_3) en la rizosfera. En un suelo anaerobio los niveles de CO_2 son muy elevados, superiores incluso a los que presenta la raíz en su interior como consecuencia de la respiración, de modo que se produce un flujo neto de CO_2 desde el suelo al interior de la raíz y de ahí a través del aerénquima se libera a la atmósfera (Begg et al., 1994; Kirk y Bajita, 1995; Kirk, 2004c).

La formación de las placas de hierro puede llevar varios días o incluso semanas. Los principales factores que determinan su desarrollo son la habilidad de la planta para oxidar la rizosfera (ROL) y la presencia en el suelo de Fe disponible (Mendelssohn et al., 1995). Sin embargo, determinadas características fisicoquímicas del suelo, como la textura, materia orgánica, contenido de nutrientes, pH y Eh pueden determinar secundariamente la capacidad oxidadora de la raíz y/o la disponibilidad del Fe (Mendelssohn et al., 1995). Por tanto, la aparición de placas de hierro sobre las raíces no siempre se va a relacionar positivamente con una mayor intensidad de difusión radial de oxígeno (Mendelssohn, 1993).

La presencia de estas estructuras parece reducir la absorción de metales en algunas especies de plantas, lo que podría deberse simplemente al efecto de barrera que representan, aunque en otras especies parece no influir o incluso incrementa la absorción de algunos metales (Weis y Weis, 2004).

Además de las placas de hierro, se ha descrito la presencia de concreciones tubulares de hierro rodeando las raíces de algunas plantas de humedales (Fotografía 1.1). Estas rizoconcreciones, llamadas así a partir de Vale et al. (1990), se forman en el plazo de unas pocas semanas por el mismo mecanismo que las placas de hierro, pero en aquellas especies vegetales que están activas todo el año, donde la continua liberación de oxígeno por las raíces crea un fuerte gradiente de concentración de Fe(II) hacia la raíz (Sundby et al., 1998). Estas estructuras son robustas y tienen una consistencia física

definida, pudiendo separarse del sedimento por tamizado (Sundby et al., 1998). Además, se ha descrito su enriquecimiento, en comparación con el suelo circundante, en P, Fe, Mn, Cd, Cu, Pb, Zn y As (Vale et al., 1990, 2003; Caetano y Vale, 2002; Sundby et al., 2003), hipotetizando por tanto sobre su papel protector para las plantas contra elementos tóxicos (Sundby et al., 1998).

El efecto neto de todos estos procesos que se desarrollan en la rizosfera de las plantas de humedales (precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, disminución de la cantidad de ácido carbónico, difusión de protones y de oxígeno a través de las raíces) dependerá de la capacidad de cada suelo para tamponarlos (Kirk, 2004c).

Así, la biogeoquímica en la rizosfera resulta tan intensa y compleja, que este ambiente puede considerarse en sí mismo un sistema independiente dentro del suelo donde se encuentre la planta (Almeida et al., 2006).

Las estructuras descritas hasta ahora, placas de hierro y rizoconcreciones, representan *concentraciones redox*, es decir, zonas de acumulación de hierro y manganeso en su estado oxidado, en este caso como consecuencia de la liberación de oxígeno por las raíces vivas de las plantas de los humedales (Vepraskas, 1999). Sin embargo, las concentraciones redox también pueden formarse en presencia de materia orgánica muerta como consecuencia de la alternancia de condiciones de inundación-desección. Por ejemplo, cuando una raíz muere y el suelo se somete a inundación, se producirá la respiración bacteriana anaerobia en la que se oxidará la materia orgánica y se reducirán los compuestos de $\text{Fe}(\text{III})$ y $\text{Mn}(\text{III o IV})$. En estas condiciones, los iones solubles $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{II})$ pueden migrar y desplazarse de la zona donde se produjeron, reprecipitando nuevamente cuando entren en contacto con el oxígeno como consecuencia, por ejemplo, de periodos en los que el suelo se seca. Las zonas de acumulación de los compuestos oxidados de Fe y Mn constituirían *concentraciones redox*, y las zonas donde inicialmente se encontraban el Fe y el Mn en su estado reducido, *agotamientos redox (redox depletions)* (Vepraskas, 1999). Estas últimas áreas poseen el típico color grisáceo propio de los componentes arena, limo y arcilla del suelo, y su aparición permite diagnosticar el fenómeno de gleización (Mitsch y Gosselink, 2000). Por otro lado, cuando los suelos se inundan permanentemente o semipermanentemente y hay suficiente materia orgánica soluble, pueden formarse

matrices reducidas, que se diferencian de los *redox depletions* en que el Fe(II) sigue estando presente, de tal forma que si el suelo se expone al aire nuevamente cambia de color en un tiempo breve al reoxidarse el Fe (Vepraskas, 1999). Así, la masa de suelo grisáceo de la Fotografía 1.1 constituiría una matriz reducida.



Fotografía 1.1. Masa de suelo reducido (color gris) donde se aprecia la presencia de rizoconcreciones (flechas azules) como estructuras tubulares rojizas de precipitados de hidróxido férrico que rodean las raíces.

Todos los patrones de color mencionados más arriba (*concentraciones redox*, *agotamientos redox*, *matrices reducidas*) constituyen en sí rasgos *redoximórficos* indicativos de suelos sometidos a condiciones de hidromorfía (Vepraskas, 1999).

1.5. DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LOS METALES PESADOS EN LA BIOSFERA

Existe una enorme variabilidad de definiciones para el término metal pesado (Duffus, 2002). Normalmente se definen como aquellos elementos metálicos que poseen una densidad superior a los 5 g cm^{-3} o que tienen un número atómico por encima de 20 (Conesa, 2005). También existen otras definiciones, que se basan en el peso atómico, en su capacidad para reaccionar con ditionita ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), etc. De modo que para cada investigador el término metal pesado puede significar cosas distintas (Hodson, 2004), aunque siempre va a ir asociado a las ideas de toxicidad y contaminación. De modo general, se suele incluir en este grupo a algunos metaloides como el arsénico por presentar un origen y comportamiento similares (Jiménez-Cárceles, 2006). En total, se

consideran metales pesados, en base a su densidad, más de 70 elementos de la Tabla Periódica (Mukherjee, 2001), presentándose generalmente en concentraciones muy bajas, es decir, en niveles traza (Conesa, 2005). Entre ellos se incluyen algunos elementos que son esenciales, por formar parte de moléculas biológicas, como el cobre, el cinc o el hierro, pero incluso estos elementos en concentraciones muy elevadas pueden resultar tóxicos. Por ejemplo, el hierro puede resultar tóxico para los niños que han ingerido accidentalmente preparados vitamínicos que contienen este metal pesado (Philp, 1995). En cambio, los metales pesados que no presentan funciones biológicas conocidas son altamente tóxicos a concentraciones muy bajas, fenómeno agravado por el hecho de que además poseen la cualidad de acumularse en los diferentes tejidos vivos (Conesa, 2005).

Ocasionalmente, el término metal pesado se sustituye por el de *metal* o *elemento traza* o el de *metal tóxico*. Sin embargo, los metales pesados son una subdivisión de los elementos traza (Mukherjee, 2001). Estos últimos se definen como aquellos elementos químicos cuyas concentraciones naturales, en la fase sólida o líquida, son típicamente menores de 100 ppm (Jurinak y Tanji, 1993).

Hoy en día, los metales pesados se pueden encontrar en la naturaleza por tres causas principales: por un origen litológico, del que proceden todos inicialmente, por un origen edafológico, que causa procesos de concentración y distribución de los metales gracias a la acción de los procesos de edafogénesis, y por un origen humano (Kabata-Pendias, 2001c). Éste último es sin duda el mayor causante de los grandes problemas medioambientales relacionados con las emisiones de metales, destacando las actividades mineras, las industrias que vierten a las aguas o a la atmósfera y los residuos sólidos (Jiménez-Cárceles, 2006).

Los metales pesados pueden clasificarse de acuerdo a sus propiedades químicas y biológicas, estas últimas en base a su toxicidad (Mukherjee, 2001). La clasificación según sus propiedades químicas se basa en el comportamiento como ácido de Lewis de los cationes metálicos, diferenciándose tres clases (A o *fuerte*, B o *débil* e intermedia). Los cationes metálicos de la clase A (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , etc.) forman enlaces iónicos con ligandos que poseen átomos de flúor u oxígeno, mientras que los de la clase B (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , etc.) establecen fuertes enlaces covalentes

con ligandos que poseen en su estructura yodo, nitrógeno o azufre. Los cationes metálicos de la clase intermedia tendrán, como su propio nombre indica, un comportamiento intermedio entre las clases A y B (Nieboer y Richardson, 1980). Los cationes tipo A, que tienden a encontrarse en el lado izquierdo de la Tabla Periódica, no forman sulfuros, sino que tienden a formar complejos con la materia orgánica y precipitados poco solubles con los aniones hidroxilo (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) y fosfato (PO_4^{3-}). Los cationes de la clase B no tienden a formar complejos con los principales grupos funcionales de la materia orgánica, sino que se encuentran como sulfuros insolubles o formando complejos solubles con S^{2-} y HS^- (Hodson et al., 2004; Kirk, 2004a). Como Nieboer y Richardson (1980), Duffus (2002) y Hodson et al. (2004) puntualizan, las diferentes toxicidades de los iones metálicos de las clases A y B, demuestran que esta clasificación de los metales en base a sus propiedades químicas tiene también relevancia biológica, toxicológica y ambiental.

La transcendencia toxicológica de los metales es enorme, teniendo en cuenta su ubicuidad, la extensión de sus usos industriales y domésticos y su persistencia medioambiental, resultado directo de su condición de elementos químicos. Esta persistencia, sin embargo, tiene que valorarse a la luz de las características del compuesto químico en el que el metal esté incluido, las cuales determinarán su movilidad ambiental y su biodisponibilidad. Desde el punto de vista toxicológico, los metales pesados suelen presentar una acusada multiplicidad de efectos tóxicos. La especie química concreta del metal influye poderosamente en sus efectos tóxicos, así como en las variables toxicocinéticas de absorción, distribución y excreción en el cuerpo humano (Moreno-Grau, 2003). Normalmente, los compuestos organometálicos son más tóxicos que los inorgánicos. Por ejemplo, las especies inorgánicas de mercurio y plomo son menos tóxicas para los organismos vivos que las orgánicas (metilmercurio, tetraetilplomo). Por contra, y como excepción, los compuestos inorgánicos de arsénico son más tóxicos que los orgánicos (Craig et al., 2003; Bashkin, 2006).

Los metales pesados más peligrosos presentes en la biosfera pueden ser, por su capacidad de bioacumulación, de toxicidad y de persistencia, la plata (Ag), el oro (Au), el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el mercurio (Hg), el manganeso (Mn), el plomo (Pb), el antimonio (Sb), el estaño (Sn), el telurio (Te), el wolframio (W) y el cinc (Zn) (Kabata-Pendías, 2001c).

1.5.1. DINÁMICA DE LOS METALES PESADOS EN LOS SUELOS HIDROMORFOS

En los suelos de los humedales es de especial interés el estudio de las propiedades biogeoquímicas que influyen en la transformación y acumulación de los metales. Son numerosos los estudios que apuntan que los humedales pueden actuar como sumidero de metales pesados (por ejemplo, O'Sullivan et al., 2000; Mays y Edwards, 2001; Cheng et al., 2002), pero bajo determinadas condiciones podrían funcionar como fuente de metales, los cuales quedarían biodisponibles para los organismos (por ejemplo, Carbonell et al., 1998; Weis et al., 2002; Peltier et al., 2003).

Los factores que controlan la dinámica de los metales comprenden procesos muy variados e interconectados. Estos factores son el pH, el potencial redox, la salinidad, la temperatura, la materia orgánica, las arcillas, los óxidos e hidróxidos, los carbonatos y los procesos microbianos de metilación enzimática y conversión a formas volátiles (principalmente para el Hg, Se y el As) (Filgueiras et al., 2002; Du Laing et al., *in press*). De todos ellos, quizás el potencial redox y el pH sean los factores más importantes que actúan directamente sobre la dinámica de los metales pesados en los suelos hidromorfos (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Movilidad relativa de los metales pesados en función del Eh y del pH del suelo. Modificado de Kabata-Pendias (2001d).

Movilidad	Eh		pH	
	Oxidante	Reductor	Neutro y alcalino	Ácido
Alta	Zn			Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au
Media	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd		Cd	Cd, Cu, Zn, Hg
Baja	Pb		Pb, Mn, Co, Cu	Pb
Muy Baja	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb, As	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Al, Sn, Pt, Cr

1.5.1.1. El efecto del potencial redox y el pH sobre la dinámica de los metales pesados

Los diagramas Eh-pH o *pe*-pH (los diagramas de Pourbaix) proporcionan un método para estimar el comportamiento de los metales frente a ciertos cambios en las condiciones ambientales. El efecto del Eh sobre el metal puede ser directo o indirecto. Diferentes condiciones de Eh pueden producir un cambio directo en la valencia de ciertos metales (por ejemplo, en condiciones reductoras el Fe^{3+} insoluble se puede transformar en Fe^{2+} soluble). O bien, las condiciones redox pueden afectar indirectamente a la movilidad de metales actuando sobre la dinámica de los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn de manera que, a Eh bajos, los metales que estaban asociados con estos compuestos se movilizan (Jiménez-Cárceles, 2006).

De esta manera, en los suelos óxicos y subóxicos, la adsorción de los metales pesados por la materia orgánica, por los carbonatos, los fosfatos y por las superficies de las arcillas y de los óxidos e hidróxidos, controlan la concentración de los metales en la solución edáfica (van der Berg, 1999). Pero bajo condiciones reductoras, los sulfuros, principalmente la pirita, pueden actuar como un sumidero de metales pesados (van der Berg, 1999; Otero et al., 2000). Los sulfuros generados mediante la sulfato-reducción son fuertemente reactivos y pueden reaccionar con los cationes metálicos para formar sulfuros metálicos de la siguiente forma:



donde M representa un metal divalente y MS_2 el sulfuro metálico que precipita. Así, los metales pesados son inmovilizados y se van acumulando en el perfil del suelo conforme las condiciones reductoras se hacen más intensas (van der Berg, 1999).

Cambios en las condiciones redox, como consecuencia de la entrada de oxígeno al suelo, pueden provocar la oxidación de los sulfuros, al igual que ocurre con la pirita, liberando los metales asociados e incrementando su concentración en la solución del suelo y, por tanto, su biodisponibilidad (Otero et al., 2000; Otero y Macías, 2002, 2003), tal y como se comentó anteriormente en el apartado 1.3.2. (Dinámica del hierro en los humedales). También la acción oxidante de la rizosfera vegetal puede actuar

disolviendo los sulfuros e incrementando la concentración de metales libres (van der Berg, 1999; Jacob y Otte, 2003).

Pero en contradicción con lo anterior, y como ya se ha explicado en el apartado 1.4 (Adaptaciones de las Plantas a la Inundación) el efecto oxidante de la rizosfera también puede disminuir la movilidad de los metales en suelos encharcados al provocar la formación de óxidos e hidróxidos de hierro que coprecipitan con otros elementos (Jacob y Otte, 2003). Así pues, el efecto de las plantas sobre la movilidad de los metales puede variar de unas especies a otras y este comportamiento puede estar influenciado por las condiciones redox y el pH de los suelos.

Cuando existen condiciones de reducción de los oxihidróxidos de Fe y Mn, pero no de los sulfatos, los metales presentan un óptimo de solubilidad (Figura 1.7), ya que se favorece la oxidación de los sulfuros insolubles a sulfatos metálicos solubles aumentando así el contenido de metales en la solución (Jacob y Otte, 2003). En esta situación de suboxia, donde el Fe y el Mn están reducidos, los carbonatos y fosfatos pueden ser los principales sumideros de metales (Kabata-Pendias, 2001a; Knox *et al.*, 2006).

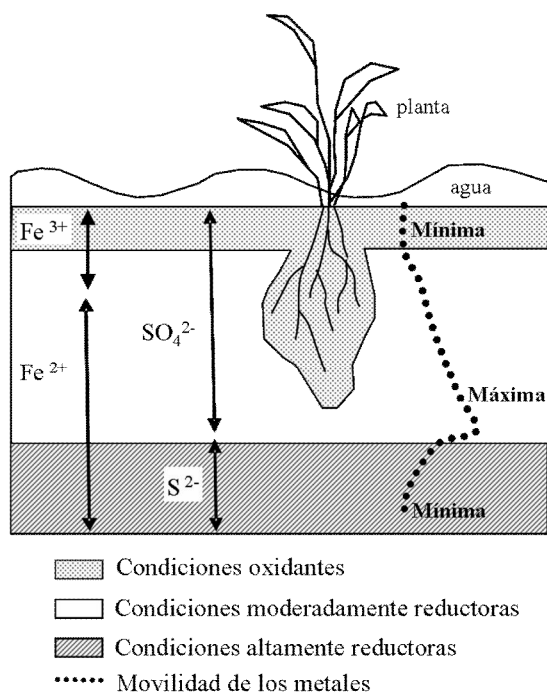


Figura 1.7. Esquema que muestra las relaciones entre la vegetación, el estado de oxidación del suelo y la movilidad de los metales (representada como la línea de puntos) en condiciones de hidromorfia (adaptado de Jacob y Otte, 2003).

La solubilidad de los metales pesados depende, además de los procesos redox, del pH del suelo. Éste es un parámetro importante para definir la movilidad del catión debido a que en medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como óxidos e hidróxidos, sin embargo, en medios ácidos se favorece su movilización, al intercambiarse en las posiciones de cambio los protones por los cationes metálicos (Carbonell et al., 1999; Du Laing et al., *in press*).

1.5.2. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE METALES

Actualmente, se acepta ampliamente que la distribución, movilidad y biodisponibilidad de los metales en el Medio Ambiente depende no sólo de su concentración total, sino también de la forma de unión con las distintas fases sólidas del suelo (principalmente la materia orgánica, los oxihidróxidos de Fe, Al y Mn, los filosilicatos de la fracción arcilla, los carbonatos y los sulfuros). Los iones metálicos se unen a estos componentes del suelo por diversos mecanismos (intercambio iónico, adsorción, precipitación y coprecipitación). Variaciones en las condiciones físicas y químicas pueden provocar una movilización y liberación de estos elementos tóxicos desde las fases sólidas a la solución edáfica, contaminando el medio (Filgueiras et al., 2002).

En la práctica, la evaluación de la distribución de los metales entre las diferentes fracciones del suelo se realiza mediante lo que se conoce como esquemas de extracción secuencial (SES, del inglés *Sequential Extraction Schemes*), que son estrategias de carácter empírico en las que se utiliza secuencialmente una serie de reactivos con un poder extractante creciente, de modo que las fracciones obtenidas corresponden a formas de asociación de los metales cada vez menos disponibles (Pérez-González, 2005) (Figura 1.8). Como se puede observar en dicha figura, la mayoría de los procesos implican la obtención de las siguientes fracciones definidas operacionalmente: *soluble en agua y en medio ácido*, *intercambiable*, *reducible* o asociada a los óxidos de Fe y Mn, *oxidable* o asociada con la materia orgánica y los sulfuros y *residual* o asociada a los silicatos. Los extractantes que se usan con más frecuencia en los SES caen generalmente dentro de la siguiente serie: sales no tamponadas, ácidos débiles, agentes reductores, agentes oxidantes y ácidos fuertes (Filgueiras et al., 2002).

La fracción soluble en agua (la que se encuentra en la solución edáfica) la componen, como su propio nombre indica, las especies solubles en agua, que corresponden principalmente a los iones libres y a los iones que forman complejos con la materia orgánica soluble. Representa la fracción de metales más móvil y potencialmente la más disponible, determinándose normalmente junto con la fracción intercambiable (Filgueiras et al., 2002). Generalmente es negligible, excepto en áreas donde están presentes las sales evaporíticas (Hall et al., 1996). Las evaporitas son sales solubles que precipitan bajo condiciones especialmente áridas, generalmente como consecuencia de la evaporación del agua de mar (Manahan, 2005). A este grupo de sales pertenecen los sulfatos metálicos, presentes en zonas ricas en sulfuros donde se produce el drenaje ácido de minas (AMD, por sus siglas en inglés), formándose como consecuencia de la fuerte evaporación durante los periodos cálidos; de modo que una parte de la contaminación puede quedar retenida por la precipitación de estas sales, pasando a formar parte de la fracción biodisponible, la cual se redisolvería en los periodos de lluvia, aumentando la concentración de los elementos tóxicos en la fase acuosa (Delgado et al., 2007; Cánovas et al., 2007).

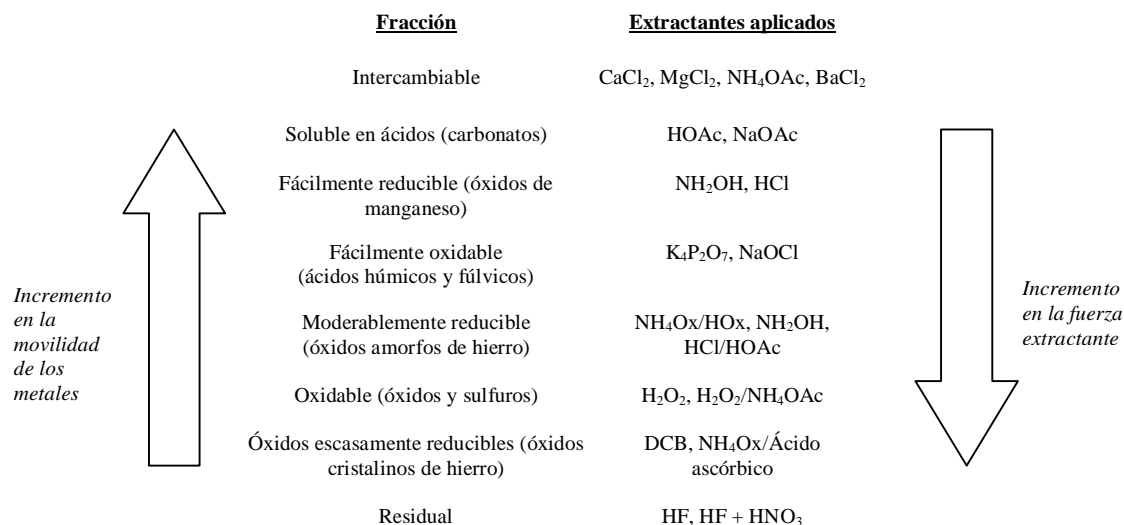


Figura 1.8. Relación entre la movilidad de los metales en las diferentes fracciones definidas operacionalmente y la fuerza extractante de los reactivos químicos usados normalmente en los SES. (Modificado de Filgueiras et al. 2002).

La fracción intercambiable la constituyen los metales débilmente adsorbidos en las superficies sólidas por interacciones electrostáticas relativamente débiles y los metales que pueden liberarse por procesos de intercambio iónico. Esta fase se corresponde, junto a la soluble en agua, con las formas de los metales que están más

biodisponibles para la absorción por las plantas. Pueden liberarse cambiando la fuerza iónica del medio, disminuyendo el pH o influenciando las reacciones de adsorción-desorción (Filgueiras et al., 2002). Esta fracción normalmente representa un porcentaje pequeño del contenido total de metales de una matriz, no más de un 2 % (Filgueiras et al., 2002), exceptuando aquellas zonas donde existe un alto grado de contaminación (Pérez-González, 2005).

Generalmente, se considera que los metales pesados presentes en las fracciones intercambiable y soluble en agua son potencialmente biodisponibles, mientras que las fracciones reducible y oxidable son relativamente estables bajo las condiciones típicas de los suelos (Wong et al., 2002).

La fracción soluble en ácidos representa los metales que se encuentran asociados con los carbonatos. Normalmente esta fracción supone un pequeño porcentaje de la mayoría de los metales. Esta fase es susceptible a cambios en el pH, pudiendo liberarse a pHs ácidos que disuelven los carbonatos (Filgueiras et al., 2002).

La metales presentes en la fracción reducible (óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso) se extraen con agentes reductores (Pérez-González, 2005), ya que estos compuestos de hierro y manganeso son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (potenciales redox bajos) (Filgueiras et al., 2002).

La fracción oxidable puede ser fácilmente liberada bajo condiciones oxidantes, por lo que para obtenerla se añaden reactivos que oxidan los sulfuros y la materia orgánica (Filgueiras et al., 2002). En algunos de los esquemas se usan ácidos concentrados para mejorar la disolución de los sulfuros y la materia orgánica (como en el SES usado en esta tesis, Huerta-Díaz y Morse, 1990), sin embargo, como los ácidos concentrados pueden atacar a los silicatos (Pérez-González, 2005), en el SES propuesto por Huerta-Díaz y Morse (1990) la extracción de la fracción silicatos se realiza antes que la extracción de las fracciones oxidables.

Muchos de los SES separan los metales asociados a la materia orgánica y a los sulfuros en dos fracciones, para ello se pueden usar dos ácidos concentrados, por

ejemplo, Huerta-Díaz y Morse (1990) usan sulfúrico concentrado para oxidar la materia orgánica y a continuación nítrico concentrado para oxidar la pirita.

La fracción residual está constituida, para la mayoría de los SES, por los metales presentes en la materia orgánica refractaria, es decir, aquélla resistente a los tratamientos anteriores (ligninas, etc.), y los alojados en el interior de la estructura cristalina de los silicatos (Tessier et al., 1979; Pérez-González, 2005). Estos elementos se caracterizan por estar prácticamente no disponibles o incluso inertes en las condiciones normalmente encontradas en los suelos (Tessier et al., 1979), pudiendo movilizarse solamente a largo plazo como resultado de la meteorización (Filgueiras et al., 2002), o muy lentamente debido a la mineralización de esta materia orgánica refractaria (Broder y Wagner, 1988). Para su extracción, se utilizan ácidos concentrados o mezclas de ellos, generalmente en condiciones de alta presión y temperatura (Filgueiras et al., 2002; Pérez-González, 2005).

La determinación de esta especiación, modo de unión o fraccionamiento (denominación recomendada por la IUPAC) permite predecir el impacto que los cambios en las condiciones ambientales (pH, Eh, γ) pueden tener sobre la movilidad y biodisponibilidad de los metales presentes en el suelo, y por tanto, sobre el riesgo de contaminación del medio por elementos tóxicos (Gleyzes et al., 2002). Así, a pesar de sus numerosas limitaciones, los SES son usados frecuentemente en estudios medioambientales. Entre las inconvenientes de estas técnicas podrían mencionarse los siguientes puntos (Filgueiras et al., 2002; Gleyzes et al., 2002; Pérez-González, 2005):

- Falta de selectividad de los reactivos usados lo que dificulta el aislamiento de una forma específica de unión.
- Ausencia de uniformidad en los protocolos.
- La influencia crítica de las condiciones operacionales tales como el pH, temperatura, tiempo de contacto, concentración de reactivo, tamaño de partícula del suelo, relación suelo/volumen de extractante, sistema de agitación, etc.

Existe un amplio abanico de esquemas de fraccionamiento; esta variedad viene determinada por la matriz a la que se aplique (principalmente suelos y sedimentos, aunque también fangos, aerosoles urbanos,í), el número de fracciones específicas que se desean obtener (normalmente entre 3 y 8), la naturaleza de los metales asociados, el tipo de extractante y las técnicas analíticas disponibles para medir las fracciones (Pérez-González, 2005).

1.5.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE ALGUNOS ELEMENTOS TÓXICOS

1.5.3.1. Arsénico

El arsénico es un elemento semimetálico (metaloide) que forma compuestos covalentes o especies aniónicas. Los estados de oxidación son -3, 0, +3 y +5. El arsénico elemental posee varias formas alotrópicas (gris, amarilla y negra), siendo la gris la forma estable (Prohaska y Stingeder, 2005). Se encuentra de forma ubicua en la atmósfera, agua, suelos, sedimentos y organismos. Ocupa aproximadamente el puesto 52 de abundancia en la corteza terrestre, y se asocia a las rocas ígneas y sedimentarias (Prohaska y Stingeder, 2005). La aparición de este elemento se relaciona íntimamente con depósitos de otros metales pesados, particularmente con los depósitos de sulfuros, siendo muy abundante en las fajas piríticas (Moreno-Grau, 2003).

Los niveles naturales de arsénico en los suelos dependen del tipo de roca, con un rango entre 1 y 40 mg kg⁻¹ (Prohaska y Stingeder, 2005). En general, los niveles en suelos no contaminados o no tratados raramente exceden los 10 mg As kg⁻¹. Este metaloide se encuentra en más de 245 minerales, de los cuales el 60 % corresponden a arsenatos, el 20 % a sulfuros y sulfosales, y el otro 20 % a óxidos, arsénico elemental, arsenito y arseniuros. El mineral más común es la arsenopirita (FeAsS) (Prohaska y Stingeder, 2005).

Entre las fuentes naturales de arsénico se pueden citar las erupciones volcánicas. Entre las fuentes antropogénicas destacan la minería, el uso de compuestos de arsénico como conservantes de la madera, como insecticidas y herbicidas en agricultura, en la combustión del carbón (donde se libera como un subproducto a la atmósfera en forma

de ceniza), en la fabricación de aleaciones y semiconductores, y en la fundición de metales no férreos (especialmente cobre, plomo y cinc) (Moreno-Grau, 2003; Prohaska y Stingeder, 2005).

La movilidad del arsénico, que es muy elevada, depende de su estado de oxidación y de complejas interacciones entre el suelo y la solución. Los factores que ejercen una influencia mayor son el Eh, el pH, la granulometría, el contenido en materia orgánica, la naturaleza de los minerales y la presencia de iones que puedan competir por los sitios de unión con este metaloide. Los niveles más bajos de As soluble se presentan en suelos con un alto contenido en arcilla, óxidos de Fe/Al y calcita, pues el arsénico tiende a unirse a estos componentes del suelo (Prohaska y Stingeder, 2005).

El arsénico se encuentra en los suelos principalmente como arsenato (-As(V)-, con sus diferentes grados de disociación: AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- y H_3AsO_4), que es la especie más estable en condiciones aerobias. Sin embargo, el arsenito (-As(III)-, con sus diferentes grados de disociación: AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- y H_3AsO_3) es la forma predominante bajo condiciones reductoras o con un pH elevado (Prohaska y Stingeder, 2005). Generalmente, la movilidad del arsenito es mayor que la del arsenato, por tanto la oxidación o la presencia de pH ácido puede aumentar la inmovilización del arsénico (Figura 1.9). Bajo condiciones moderadamente reductoras (de 0 a + 100 mV), la solubilidad del arsénico está controlada por los oxihidróxidos de Fe (Prohaska y Stingeder, 2005), pues las especies de arsénico, principalmente el arsenato, tienen una alta afinidad hacia la superficie de estos compuestos (Otte et al., 1989). En condiciones fuertemente reductoras (- 200 mV), donde la cantidad de arsénico soluble aumenta drásticamente, aparece arsénico elemental y arsina (AsH_3); esta última especie de arsénico es volátil y muy tóxica, pudiendo provocar hemólisis con efectos potencialmente letales (Moreno-Grau, 2003). La metilación de la arsina, llevada a cabo por las bacterias metanogénicas en condiciones anóxicas, juega un papel fundamental en la liberación de arsénico volátil a la atmósfera (Kabata-Pendias, 2001e). La presencia de elevadas concentraciones de sulfuros y condiciones reductoras pueden provocar la precipitación de As_2S_3 en lagos, ríos y sedimentos marinos, aunque para ello el pH debe ser bajo (Wilkin y Ford, 2006). Normalmente, la cantidad de sulfuros de arsénico en los suelos es baja (Prohaska y Stingeder, 2005).

Hay que tener en cuenta que la transformación química de arsenato a arsenito (y viceversa) es un proceso lento (de semanas a meses), por lo que es posible detectar As(V) en medios reductores y As(III) en medios oxidantes (Moreno-Grau, 2003). Sin embargo, la reacción puede ocurrir en horas o días mediante la transferencia de electrones con los oxihidróxidos de Fe(III) y Mn(IV) (Sullivan y Aller, 1995). El hecho de que la reducción de As(V) a As(III) sea tan lenta y que normalmente los niveles de manganeso en los suelos sean muy altos, provoca que en condiciones reductoras la solubilidad del arsénico esté controlada por la formación de la fase $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Mahimairaja et al., 2004).

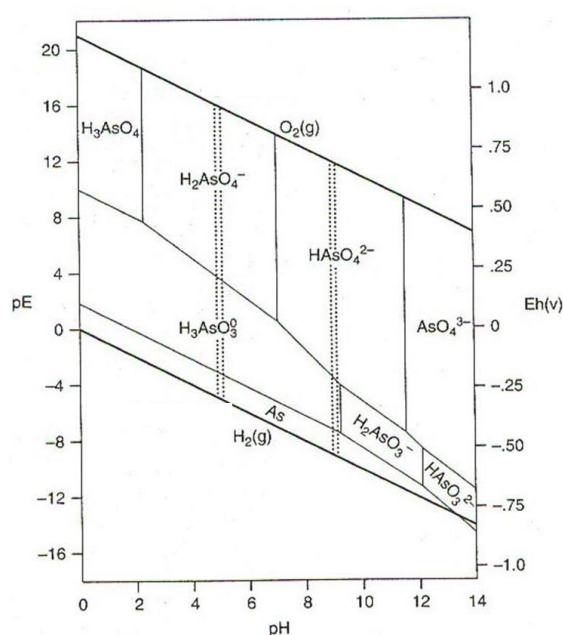


Figura 1.9. Diagrama de Pourbaix para el sistema As-H₂O a 25 °C. Obsérvese cómo en condiciones oxidantes predomina el arsenato (con sus diferentes grados de disociación) y en condiciones reductoras predomina el arsenito (con sus diferentes grados de disociación). Se representa tanto el pE (= pe) como el Eh. (Modificado de Prohaska y Stinger, 2005).

Varios aniones pueden competir con el arsénico por las posiciones de cambio en el suelo (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-}); entre ellos, el PO_4^{3-} es el que tiene el mayor efecto supresor en la sorción del arsenato, ya que el fósforo y el arsénico muestran muchas similitudes químicas. No obstante, la química del arsénico en el suelo es mucho más diversa a causa de sus diferentes estados de oxidación, especies químicas y capacidad de formar puentes con el azufre y el carbono. El fosfato, sin embargo, es más estable ante un rango más amplio de condiciones de Eh y pH que el arsenato (Prohaska y Stinger, 2005).

Las plantas pueden absorber arsénico del suelo o de la materia particulada depositada sobre sus hojas. Generalmente, la absorción de las formas orgánicas de arsénico es muy superior a la absorción de las inorgánicas, aunque normalmente las concentraciones en las plantas son bajas. (Moreno-Grau, 2003).

Las principales rutas de exposición al arsénico son la ingesta de alimentos y de agua de bebida, así como la inhalación de partículas. El nivel de absorción está influido por la ruta de exposición y la especie química de arsénico (Moreno-Grau, 2003).

El efecto perjudicial de este metaloide depende de las propiedades físicas y químicas, toxicidad, movilidad en el agua y en los fluidos biológicos, y posibles biotransformaciones de cada una de sus especies (Prohaska y Stingeder, 2005). Las diferentes especies de As presentan toxicidades muy diferentes, siendo el orden, de mayor a menor, el siguiente: arsinas > arsenitos inorgánicos > compuestos orgánicos trivalentes (arsenóxidos) > arsenatos inorgánicos > compuestos orgánicos pentavalentes > compuestos de arsonio > arsénico elemental (Prohaska y Stingeder, 2005). En general, los compuestos orgánicos de As son significativamente menos tóxicos que los inorgánicos. De hecho, la arsenobetaina y la arsenocolina, dos formas orgánicas de arsénico, se consideran no tóxicas (Prohaska y Stingeder, 2005).

La exposición aguda a arsénico provoca fiebre, melanosis, un incremento del tamaño del hígado (hepatomegalia), arritmia cardiaca, neuropatía periférica, anemia y leucopenia; pudiendo llegar incluso a la muerte (Moreno-Grau, 2003; Mahimairaja et al., 2004).

La intoxicación crónica por arsénico provoca efectos adversos sobre la piel (queratosis, hiperqueratosis, hiperpigmentación), así como sobre el sistema nervioso y el hígado (Moreno-Grau, 2003; Mahimairaja et al., 2004).

El arsénico se encuentra incluido en el grupo I de sustancias cancerígenas de la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, 1987), lo que implica que existen suficientes evidencias sobre sus efectos cancerígenos en personas. Los principales tipos de cáncer implicados son: cáncer de piel, pulmón, hígado, linfoma, leucemia, de la vejiga urinaria, riñón y nasofaringe (Moreno-Grau, 2003).

1.5.3.2. Cadmio

El cadmio se encuentra en los suelos de un modo natural a concentraciones de entre 0.06 y 1.1 mg kg⁻¹, aunque los valores van a depender del tipo de roca madre presente (Kabata-Pendias, 2001f). Se presenta en el suelo exclusivamente en el estado de oxidación +2. Es una impureza habitual en las menas de cinc ya que a menudo coprecipita con éste en forma de sulfuros (Kirk, 2004d). Posee multitud de aplicaciones industriales entre las que se pueden citar los fertilizantes fosfatados, la fabricación de baterías, como catalizador, etc. (Moreno-Grau, 2003).

Este elemento posee una movilidad ambiental más elevada que la mayoría de los metales pesados, debido a la relativa solubilidad de sus sales e hidróxidos, lo que lo convierte en un contaminante cosmopolita (Moreno-Grau, 2003). La geoquímica del cadmio y el cinc están íntimamente relacionadas, aunque los resultados de diversos estudios parecen indicar que la afinidad del cadmio por el azufre es mayor, así como su movilidad en medios ácidos (Kabata-Pendias, 2001f).

Los factores más importantes que controlan su movilidad son el pH y el potencial redox (Kabata-Pendias, 2001f). La solubilidad del cadmio en agua aumenta en medios ácidos, mientras que la adsorción a arcillas, materia orgánica y oxihidróxidos de hierro y aluminio se incrementa al aumentar el pH. Bajo condiciones muy reductoras (que permitan la reducción de los sulfatos) el cadmio permanece altamente inmovilizado como CdS. Sin embargo, en condiciones ácidas oxidantes el sulfuro de cadmio se disuelve, liberando cadmio en formas solubles y móviles (Kirk, 2004d). No obstante, en condiciones oxidantes pero con pH básico (pH > 7.5), es probable la formación de minerales como CdO, CdCO₃ y Cd₃(PO₄)₂, permaneciendo el cadmio inmovilizado. De hecho, este metal precipita como fosfato de cadmio al añadir fertilizantes fosfatados a los suelos. Por otro lado, en suelos salinos se favorece la solubilidad del cadmio al formar diferentes complejos solubles con el anión cloruro (Kabata-Pendias, 2001f).

El pH del suelo es el principal factor determinante en la absorción de cadmio por las plantas. En medios ácidos se favorece su absorción debido a una mayor solubilización y por tanto biodisponibilidad para las plantas, en cambio la alcalinización

de los suelos provoca una importante disminución en su biodisponibilidad y, por tanto, una menor captación por la vegetación pues, como se ha comentado anteriormente, el cadmio tiende a adsorberse al suelo a pHs básicos (Moreno-Grau, 2003). De forma análoga, los suelos salinos facilitan la absorción de cadmio por las plantas al favorecer también su solubilización (Kabata-Pendias, 2001f).

Las vías principales de exposición a cadmio son la ingestión (principalmente de hortalizas cultivadas en terrenos ácidos contaminados por cadmio y sus compuestos) y la inhalación (principalmente el humo del tabaco) (Moreno-Grau, 2003).

El cadmio es uno de los metales más tóxicos, exhibiendo efectos adversos sobre la actividad biológica del suelo, el metabolismo de las plantas y sobre la salud de los humanos y el resto de animales (Kabata-Pendias, 2001f).

Entre los efectos tóxicos agudos del cadmio podemos destacar la neumonitis, el edema pulmonar e incluso la muerte; procesos asociados a la inhalación de diferentes compuestos de cadmio (Moreno-Grau, 2003).

La intoxicación crónica por cadmio presenta efectos en el sistema respiratorio (enfermedades pulmonares obstructivas crónicas), renales (degeneración de los túbulos renales y pérdida de función de los riñones), en el sistema circulatorio (hipertensión) y en el sistema óseo (osteomalacia, osteoporosis y dolores óseos) (Moreno-Grau, 2003).

Según la IARC (1993) el cadmio se encuadra entre los agentes cancerígenos (grupo I). De hecho, existen evidencias suficientes para asociarlo a la aparición de cáncer de pulmón (Moreno-Grau, 2003).

1.5.3.3. Cobre

El cobre es un elemento metálico que ocupa la posición 24 de abundancia en la litosfera, su estado de oxidación más estable es +2 y se encuentra de forma ubicua en la corteza terrestre, con una concentración media de 30 mg kg^{-1} y un rango de 2-100 mg kg^{-1} . Sin embargo, diversos procesos geológicos han concentrado el cobre en depósitos naturales que han sido explotados desde tiempos antiguos (Artiola, 2005).

Este metal se encuentra de forma natural formando una gran cantidad de minerales, la mayoría correspondiendo a sulfuros, que provienen de los procesos de magmatismo. Entre los sulfuros de cobre se pueden citar a la calcocita (Cu_2S), uno de los principales minerales de cobre, la covellita (CuS), la anilita (Cu_7S_4) y la djurleita ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$). Con frecuencia se encuentra asociado con otros elementos metálicos, principalmente el Fe, aunque también el Sn Pb, Se, As y Ag, formando sulfuros multimetálicos, destacando la bornita (Cu_5FeS_4) y la calcopirita (CuFeS_2) (Artiola, 2005).

Como fuentes antropogénicas de cobre se encuentran las explotaciones mineras y diversas aplicaciones industriales, entre las que destacan la fabricación de equipamiento eléctrico, materiales de construcción (tuberías, techumbres), maquinaria industrial, aleaciones, repelentes de insectos, algas y hongos microbianos, fungicidas y fertilizantes fosfatados; todas ellas contaminando el medio con este metal (Moreno-Grau, 2003; Artiola, 2005).

Los minerales de cobre que gobiernan su solubilidad en el suelo no se conocen, aunque sí se sabe que el ión Cu^{2+} juega un papel fundamental en su movilización. Este catión puede adsorberse a minerales del suelo cargados negativamente, como las arcillas, y fuertemente a los óxidos metálicos, particularmente a los óxidos de Fe y Mn (hematites, goethita, birnesita) (Kabata-Pendias, 2001g; Artiola, 2005). Además, el cobre puede someterse a procesos de intercambio catiónico en el suelo, los cuales van a estar controlados principalmente por el pH (Artiola, 2005).

Sin embargo, en comparación con otros metales, la distribución del cobre en el suelo es mucho menos sensible al efecto del pH. Esto es debido a que el aumento de solubilidad de algunas especies inorgánicas de cobre debido a cambios en el pH se ve contrarrestado por la rápida formación de complejos insolubles (Moreno-Grau, 2003). De hecho, el cobre es uno de los metales con menos movilidad en los suelos (Kabata-Pendias, 2001g).

En las condiciones normalmente presentes en los suelos, como se ha comentado anteriormente, los iones Cu^{2+} dominan la química de las interacciones fase sólida-solución edáfica, aunque es posible la reducción de este ión a Cu^+ bajo determinadas

circunstancias que lo favorezcan. Así, en anaerobiosis pueden formarse precipitados estables de ferrita cuprosa ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) donde el Cu se encuentra en estado de oxidación +1 y el Fe en estado de oxidación +3. Bajo condiciones reductoras extremas y pH ácido, la presencia de cobre metálico (Cu^0) es posible, coexistiendo con la ferrita cuprosa y minerales del hierro como la magnetita (Fe_3O_4). No obstante, la formación de cobre elemental es poco probable, ya que el Eh en los suelos raramente se encuentra por debajo de los - 400 mV, y el Eh de la pareja Cu^+/Cu^0 es de 525 mV. En ambientes anaerobios ricos en sulfuros, pueden formarse precipitados de sulfuros de cobre, como por ejemplo la calcocita (estable) y la covellita (metaestable), minerales mencionados anteriormente, coexistiendo con la ferrita cuprosa. Estos sulfuros, en condiciones aerobias, se oxidarán liberando iones Cu^+ , Cu^{2+} y sulfatos (Artiola, 2005).

En un amplio rango de pH las formas solubles de cobre más comunes son los quelatos orgánicos de bajo peso molecular de este metal (Kabata-Pendias, 2001g). Sin embargo, en suelos neutros o alcalinos donde existen cantidades significativas de carbonatos y sulfatos, pero un pequeño porcentaje de materia orgánica natural, el CuCO_3 , CuSO_4 , así como el Cu^{2+} y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, serán las principales especies (> 95 %) en la solución edáfica (Artiola, 2005). No obstante, en los yacimientos minerales de cobre, en las zonas ricas en carbonatos en contacto con el oxígeno, el cobre oxidado (Cu^{2+}) reacciona con los carbonatos y los grupos hidroxilo (OH^-), apareciendo varios precipitados de cobre, entre los que se pueden destacar el mineral verde malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3[\text{OH}]_2$), junto con el menos abundante azurita ($\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$) (Artiola, 2005).

Además, este metal puede formar fuertes quelatos con las sustancias húmicas (ácidos fúlvicos y húmicos) al unirse principalmente a grupos $-\text{COO}^-$ y $-\text{NH}_2$, disminuyendo significativamente su biodisponibilidad y movilidad en los suelos orgánicos. De hecho, debido a sus peculiares características, el cobre quizás sea el metal de transición con una unión más fuerte a diferentes agentes quelantes y ligandos; aunque la presencia de otros iones, como el calcio y el magnesio, pueden impedir significativamente esta unión (Artiola, 2005).

El Cu es un elemento traza (un micronutriente) para las plantas y los animales, incluyendo a los humanos, y tiene una toxicidad limitada (excepto para algunos peces,

muchos invertebrados y microorganismos) cuando se le compara con otros metales como el As, Se, Hg y Pb (Artiola, 2005). Este metal tiene una función esencial en el sistema inmune, en la formación de la sangre, los vasos sanguíneos y el sistema nervioso. Es un cofactor esencial de multitud de enzimas, como por ejemplo la tirosinasa, citocromo c oxidasa, etc. (Nohr y Biesalski, 2005).

La exposición aguda por ingestión de sales solubles de cobre, como el sulfato, puede producir hemólisis, necrosis hepática, daño en el riñón, coma e incluso la muerte. Existen múltiples casos documentados de intoxicación aguda como consecuencia de la ingestión de sulfato de cobre usado como pesticida (Moreno-Grau, 2003; Nohr y Biesalski, 2005).

La intoxicación por exposición crónica al cobre presente en los alimentos es bastante rara, afectando principalmente al tracto gastrointestinal y al hígado (Nohr y Biesalski, 2005). Por ejemplo, la ingestión de alimentos conservados en recipientes de este metal se ha asociado a la aparición de daños hepáticos en niños (Moreno-Grau, 2003).

No existen evidencias de efectos cancerígenos del cobre o sus compuestos por ninguna vía de exposición (Moreno-Grau, 2003).

1.5.3.4. Manganeseo

El manganeso es uno de los metales más abundantes en la litosfera, generalmente con un rango en el suelo entre 350 y 2000 mg kg⁻¹; la media mundial se estima en torno a 450 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2001h).

En el suelo el manganeso se puede encontrar formando minerales con estados de oxidación +2, +3 y +4, siendo el primero de ellos el más frecuente en los silicatos, ya que el catión Mn²⁺ es capaz de reemplazar al Fe²⁺ y Mg²⁺ en este componente del suelo, además de en los óxidos (Kabata-Pendias, 2001h).

Entre las fuentes antropogénicas de manganeso pueden destacarse las explotaciones mineras, plaguicidas, cerámicas, abonos, aditivos para la gasolina,

producción de baterías, industrias del hierro y del acero, plantas energéticas, etc. (ATSRD, 2000).

El complejo comportamiento químico y mineralógico del manganeso se relaciona con la formación de un gran número de óxidos e hidróxidos, que son los minerales más frecuentes de este metal en los suelos. Estos compuestos inorgánicos se presentan en forma de nódulos, concreciones o recubriendo otros componentes del suelo, frecuentemente acompañados por hierro y otros elementos metálicos. Las características físicas de los oxihidróxidos de manganeso (pequeño tamaño de los cristales y por tanto una gran área superficial) les confiere importantes implicaciones geoquímicas. De hecho, las cargas negativas del $\text{Mn}(\text{OH})_4$ y del MnO_2 provocan un alto grado de asociación de las concreciones de manganeso con algunos metales pesados, en particular con Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ba, Tl, W y Mo. Así, los compuestos inorgánicos de manganeso tienen un gran impacto en la inmovilización de los elementos metálicos en los suelos; y viceversa, debido a sus propiedades oxidantes y reductoras, los óxidos de manganeso pueden aumentar la movilidad de algunos metales pesados bajo determinadas condiciones, gobernando la disponibilidad de estos elementos para las plantas (Kabata-Pendias, 2001h).

La solubilidad del manganeso en los suelos depende altamente del pH y del potencial redox, luego pequeños cambios en estos factores pueden aumentar o disminuir en gran medida la concentración del manganeso en la solución edáfica (y de los elementos metálicos asociados). Los compuestos de manganeso tienen una baja solubilidad en sistemas oxidantes con pHs cercanos a la neutralidad, solubilidad que aumentará conforme disminuya el pH. En cambio, condiciones reductoras favorecen la solubilización del manganeso. Sin embargo, la habilidad del manganeso para formar complejos con los ligandos orgánicos (por ejemplo los exudados ácidos de la raíz), puede contribuir a una mayor solubilidad del manganeso en condiciones alcalinas (Kabata-Pendias, 2001h).

No obstante, en condiciones subóxicas, o anóxicas no sulfídicas, la solubilidad del Mn parece estar controlada por los carbonatos (Otero y Macias, 2003; Otero et al., 2009), principalmente por rodocrosita-calcita (Middelburg et al., 1987; Böttcher, 1998)

o por un carbonato de Ca y Mn tipo dolomita llamado kutnahorita (Middelburg et al., 1987; Mucci, 1988).

Los niveles de manganeso en las plantas son muy variables, dependiendo de las condiciones ambientales, de la especie en concreto, del tejido analizado y del estado de crecimiento. Las condiciones medioambientales más favorables para la solubilización del manganeso (y por tanto para la captación por la vegetación) son los suelos aereados con $\text{pH} < 5.5$, suelos inundados o pobremente aereados con $\text{pH} \times 6$ y suelos altamente alcalinos (pH mayor de 8) (Kabata-Pendias, 2001h).

El manganeso, al igual que el cobre, es un elemento traza esencial, formando parte de multitud de enzimas implicadas en el metabolismo de azúcares, proteínas y lípidos. No obstante, tanto la exposición aguda como la crónica, implican efectos adversos sobre el ser humano. La principal vía de exposición a cantidades elevadas de manganeso es la inhalación de polvo de manganeso por personas expuestas (quema de carbón y petróleo, en combustibles, etc.). También es de destacar el contacto dérmico asociado al uso de plaguicidas (ATSDR, 2000).

La intoxicación aguda por manganeso provoca alteraciones del sistema respiratorio, mientras que la intoxicación crónica afecta al sistema nervioso central con la aparición del manganismo, síndrome que se caracteriza por descoordinación motora y alteraciones mentales y emocionales, dañando al cerebro de forma irreversible. Otro efecto comúnmente observado en hombres es la impotencia (ATSDR, 2000).

La Agencia del Medio Ambiente de los Estados Unidos (USEPA, 1996) ha determinado que el manganeso no es clasificable en cuanto a su carcinogenicidad en seres humanos (ATSDR, 2000).

1.5.3.5. Plomo

El plomo es un metal pesado distribuido ubicuamente en la Naturaleza, con una concentración media en la corteza terrestre de 15 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2001i). Proviene tanto de fuentes naturales como antropogénicas. Las principales fuentes naturales de plomo son las erupciones volcánicas, los procesos de meteorización

geoquímica y las emisiones en forma de rocío por las olas. Se distribuye ampliamente por toda la corteza terrestre en forma de su sulfuro, el mineral galena (PbS). Minerales de importancia secundaria son la cerusita (PbCO_3) y la anglesita (PbSO_4) (Hoet, 2005). En la actualidad, aproximadamente el 35 % del plomo se usa para fabricar baterías para automóviles y carretillas de carga industrial. El segundo uso del plomo, por su importancia cuantitativa, es la incorporación al cristal de monitores de ordenador y pantallas de televisión. También se usa como revestimiento protector contra la corrosión por ácido sulfúrico y fosfórico, en munición, pinturas para barcos, etc. (Moreno-Grau, 2003). Como podemos ver, la industria es una fuente antropogénica de Pb muy importante, junto con las explotaciones mineras de galena. En suelos superficiales contaminados por Pb se han detectado valores de este elemento de hasta un 2 % en peso seco de suelo (Kabata-Pendias, 2001i).

El plomo presenta principalmente el estado de oxidación +2 en los suelos, aunque puede ser oxidado a Pb^{+4} . Es el metal pesado con menos movilidad en los suelos. En condiciones aerobias es sorbido químicamente en la arcilla, limo y óxidos de Fe y Mn; forma complejos con la materia orgánica, especialmente con los grupos funcionales que contienen azufre; además de hidróxidos, carbonatos, sulfatos y fosfatos insolubles, cuya presencia es mayor conforme el pH aumenta. Así, la solubilidad del plomo es muy limitada, y solamente se hace mayor en condiciones bastante ácidas. En condiciones fuertemente reductoras precipita como galena (PbS), un sulfuro metálico altamente insoluble (Kirk, 2004d). También en condiciones reductoras, los microorganismos puede metilar el plomo, formando compuestos orgánicos relativamente volátiles. Sin embargo, esos compuestos no suelen escapar hacia la atmósfera, pues antes se oxidan en las capas de agua superficiales oxigenadas (Moreno-Grau, 2003).

En presencia de materia orgánica disuelta, el plomo puede formar complejos solubles, constituyendo la fracción móvil más importante de este metal en los suelos a pH neutro (Moreno-Grau, 2003).

El contenido medio de plomo en la vegetación presente en zonas no contaminadas o que no presentan yacimientos minerales de plomo es de 2 mg kg^{-1} , con un intervalo de 0.1 a 10 mg kg^{-1} en peso seco. En suelos contaminados, la concentración

en las plantas puede llegar a ser bastante mayor. La biodisponibilidad de este elemento para la vegetación se ve dificultada por su adsorción a diferentes componentes del suelo, aunque aumenta a medida que disminuye el pH y el contenido en materia orgánica del suelo (Moreno-Grau, 2003). No obstante, la influencia del pH en la absorción de plomo por la vegetación es menos marcada que para otros metales (Conesa, 2005). Por otro lado, las plantas pueden absorber foliarmente el plomo atmosférico (Kabata-Pendias, 2001i).

El plomo y sus compuestos penetran en el cuerpo humano fundamentalmente por dos vías, ingestión (de agua contaminada por plomo) e inhalación (a causa del tráfico y humos industriales). La absorción de plomo inorgánico por contacto dérmico se considera mínima (Hoet, 2005).

La intoxicación aguda por plomo no es muy frecuente y se produce por ingestión de compuestos de plomo o por inhalación de vapores. Los efectos agudos se presentan en el sistema nervioso central, los riñones y el sistema hematopoyético. Normalmente la exposición aguda no provoca la muerte (Moreno-Grau, 2003).

La intoxicación crónica por plomo se presenta con efectos gastrointestinales (llegando a fuertes dolores abdominales), neuromusculares (con debilidad muscular, cansancio y parálisis en los brazos y pies), sobre el sistema nervioso central (principalmente en niños, con retraso mental, pudiendo provocar el coma e incluso la muerte), hematopoyéticos (anemia), renales (disminución de la función del riñón con posible fallo renal) y reproductivos (esterilidad, muerte neonatal, nacimientos prematuros con un menor peso de los bebés y efectos teratógenos impidiendo el normal desarrollo del sistema nervioso central del feto) (Moreno-Grau, 2003).

Los compuestos inorgánicos de plomo están clasificados por la IARC como probables cancerígenos para los humanos (Grupo IIA), mientras que los compuestos orgánicos de plomo se consideran no cancerígenos (Grupo III) (IARC, 2004).

1.5.3.6. Cinc

El cinc se encuentra en los suelos de un modo natural a concentraciones de entre 17 y 125 mg kg⁻¹, con un valor medio mundial de unos 64 mg kg⁻¹, aunque los niveles van a depender del tipo de roca presente. Las menas más importantes de cinc son la blenda o esfalerita (ZnS), la smithsonita (ZnCO₃) y la hemimorfita (ZnSiO₄) (Moreno-Grau, 2003). Este metal posee importantes aplicaciones electrónicas e industriales, entre las que podríamos citar la fabricación de acero galvanizado, pilas, baterías eléctricas y diversas aleaciones para moldeo (Moreno-Grau, 2003).

El cinc aparece en los suelos exclusivamente en estado de oxidación +2 (Kirk, 2004d). Los factores que controlan su movilización en los suelos coinciden con los del cobre, aunque el cinc presenta mayor número de formas solubles (Kabata-Pendias, 2001f). Este metal tiende a adsorberse a la materia orgánica, a la arcilla y a los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso (Otte et al., 1989; Moreno-Grau, 2003). Entre ellos, las arcillas y la materia orgánica son los dos componentes del suelo con mayor capacidad de retención de este metal (Kabata-Pendias, 2001f). Sin embargo, la complejación con ligandos orgánicos y la precipitación como hidróxido, carbonato o sulfuro parecen tener una influencia bastante menor. El cinc además puede penetrar en la estructura interna de los silicatos, quedando absolutamente inmóvil (Kabata-Pendias, 2001f).

Otro factor importante en el control de la solubilización del cinc es el pH (Kabata-Pendias, 2001f). La solubilidad en el suelo de este metal tiende a mostrar un mínimo con un pH cercano a la neutralidad (Kirk, 2004d). Con pH menores la solubilidad aumenta pues se incrementa el grado de disociación del cinc de los complejos orgánicos insolubles y disminuye su adsorción a las superficies de la matriz sólida (Moreno-Grau, 2003); con pH > 7, cuando las concentraciones de ligandos orgánicos disueltos aumentan, el cinc puede formar complejos orgánicos solubles, incrementándose la concentración de cinc en la solución. Con pHs más básicos el Zn²⁺ precipita como carbonato o hidroxycarbonato (Kirk, 2004d). De modo que, como se puede observar, el cinc presenta un amplio espectro de pH en el que sus compuestos son solubles, haciéndolo uno de los metales más móviles (Conesa, 2005). La movilidad del cinc también aumenta en aguas salobres, debido a la competencia con otros cationes,

como los alcalino-térreos, por los centros adsorbentes, provocando la desorción de este elemento. Bajo condiciones fuertemente reductoras forma sulfuros insolubles como la blenda, limitando drásticamente su movilidad (Moreno-Grau, 2003). Sin embargo, puede volver a liberarse y solubilizarse en condiciones ácidas y oxidantes que favorecen la disolución de los sulfuros (Kabata-Pendias, 2001f; Jacob y Otte, 2003).

En suelos alcalinos o calcáreos, como se ha comentado anteriormente, el Zn permanece inmóvil y, por tanto, no disponible para las plantas, causando deficiencias en los cultivos (Kirk, 2004d). Los niveles en las plantas son muy variables, reflejando las diferencias genotípicas y los diferentes factores ambientales que pueden influir en su absorción (Kabata-Pendias, 2001f).

Este elemento es un nutriente esencial para el ser humano. Participa como cofactor en más de 200 enzimas, además de ser un componente funcional de diversas proteínas implicadas en la expresión y la regulación de la actividad génica. Por otro lado, su presencia es esencial para el desarrollo y funcionamiento del sistema nervioso, e interviene en el metabolismo de la vitamina A (Moreno-Grau, 2003).

Las principales vías de exposición son la ingesta con el alimento y la inhalación de vapores en procesos industriales (Moreno-Grau, 2003).

La exposición aguda por ingestión de cinc es poco común, aunque se han descrito casos de molestias gastrointestinales y diarrea causadas por bebidas almacenadas en latas galvanizadas (Moreno-Grau, 2003).

Los estudios de efectos adversos del cinc por exposición crónica son muy escasos sin mostrar datos conclusivos.

El cinc se encuentra incluido en el grupo D, no clasificable respecto a su actividad cancerígena, por la USEPA (IRIS, 2005), ya que no existen evidencias concluyentes ni en personas ni en animales (Moreno-Grau, 2003).

1.5.3.7. Hierro

Las principales características biogeoquímicas del hierro ya han sido señaladas en el apartado 1.3.2 (Dinámica del hierro en los humedales). Ahora simplemente se expondrán unas breves reseñas sobre la absorción de este metal por las plantas y su toxicología.

En el suelo, el hierro muestra una gran afinidad para formar complejos y quelatos orgánicos solubles, muy importantes para el suministro de este metal a las plantas en el rango de pH típico de los suelos. La mayoría de las deficiencias de hierro en los cultivos se producen en suelos calcáreos, alcalinos o en otros tipos de suelos con características específicas (por ejemplo, en suelos con elevados niveles de manganeso). En general, un alto grado de oxidación de los compuestos de hierro, de precipitación de este metal como carbonatos (por ejemplo la siderita: FeCO_3) y/o fosfatos (por ejemplo la vivianita: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y la presencia de cationes metálicos que puedan competir con el Fe^{2+} por los mismos puntos de unión con los compuestos quelantes, provocan una baja absorción de hierro por las plantas al estar inmovilizado (Kabata-Pendias, 2001b).

Las principales vías de exposición a hierro son las transfusiones sanguíneas en pacientes enfermos y la ingesta de preparados vitamínicos que contengan este metal pesado (www.analitica.com; www.fundatal.org.ar).

Las intoxicaciones agudas por hierro se asocian a la ingesta accidental por parte de los niños de preparados vitamínicos que contienen este metal, siendo potencialmente letales. Su rango de toxicidad incluye efectos sobre el tracto gastrointestinal, el sistema nervioso central, el sistema cardiovascular y sobre el metabolismo. En la edad adulta es una situación infrecuente asociada casi siempre a intentos de suicidio (Jover et al., 2001).

La intoxicación por exposición crónica se asocia a repetidas transfusiones de sangre, acumulándose hierro en el hígado, corazón y glándulas endocrinas, sin generar síntomas o dolor hasta llegar a una situación crítica (www.analitica.com). La intoxicación crónica también se asocia a inhalación de polvo de óxido de hierro, en soldadores que trabajan con elementos ferrosos, en trabajadores de minas, y en

pulidores y torneros del hierro, provocando trastornos pulmonares como la siderosis (www.suratep.com).

La IARC incluye al hierro en el grupo III, como no clasificable en cuanto a su carcinogenicidad (IARC, 1999).

1.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 1

Almeida, C. M. R., Mucha, A. P., Vasconcelos, M. T. S. D. 2006. Comparison of the role of the sea club-rush *Scirpus maritimus* and the sea rush *Juncus maritimus* in terms of concentration, speciation and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Environmental Pollution*, 142: 151-159.

Armstrong, W. 1979. Aereation in higher plants. *Advances in Botanic Research*, 7: 225-332.

Artiola, J. F. 2005. Speciation of Copper: Speciation of Copper in the Environment. En: Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K. (Eds.), *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. Wiley. Chichester (UK), pp. 174-186.

Asami, T. 1970. Behavior of free iron oxide in paddy soils (Part 3). On the relationship between ferrous iron, Eh and pH in paddy soils. *Journal of the Science of Soil and Manure*, 41: 45-47.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. Toxicological Profile for Manganese. Atlanta, Georgia (EEUU). 504 pp.

Baas Becking, L. G. M. Kaplan, I. R., Moore, D. 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Journal of Geology*, 68: 243-284.

Bashkin, V. N. 2006. Metallogenic Biogeochemical Provinces. En: Bashkin, V. N. (Ed.), *Modern Biogeochemistry: Environmental Risk Assessment*. Second Edition. Springer. Dordrecht (The Netherlands), pp. 215-228.

Begg, C. B. M., Kirk, G. J. D., Mackenzie, A. F., Neue, H. U. 1994. Root-induced iron oxidation and pH changes in the lowland rice rhizosphere. *New Phytologist*, 128: 469-477.

Billon, G., Ouddane, B., Laureyns, J., Boughriet, A. 2001. Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3: 3586-3592.

Bohn, H. L. 1968. Electromotive force of inert electrodes in soil suspensions. *Soil Science Society of America Procedures*, 32: 211-215.

Bohn, H. L. 1969. The EMF of platinum electrodes in dilute solutions and its relation to soil pH. *Soil Science Society of America Procedures*, 33: 639-640.

Böttcher, M. E. 1998. Manganese(II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite-calcite solid solutions from aqueous solutions. *Marine Chemistry*, 62: 287-297.

Broder, M. W., Wagner, G. H. 1988. Microbial colonization and decomposition of corn, wheat, and soyben residue. *Soil Science Society of America Journal*, 52: 112-117.

Brown, K. A., MacQueen, J. F. 1985. Sulfate uptake from surface water by peat. *Soil Biology and Biochemistry*, 17: pp. 411-420.

Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Cerón, J. C. 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *The Science of the Total Environment*, 373: 363-382.

Caetano, M., Vale, C. 2002. Retention of arsenic and phosphorus in iron-rich concretions of Tagus salt marshes. *Marine chemistry*, 79: 261-271.

Carbonell, A. A., Aarabi, M. A., DeLaune, R. P., Gambrell, R. P., Patrick, W. H. Jr. 1998. Bioavailability and uptake of arsenic by wetland vegetation: effects on plant growth and nutrition. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 33: 45-66.

Carbonell, A. A., Porthouse, J. D., Mulbah, C. K., DeLaune, R. D., Patrick, W. H. Jr. 1999. Metal solubility in phosphogypsum-amended sediment under controlled pH and redox conditions. *Journal of Environmental Quality*, 28: 232-242.

Chen, C. C., Dixon, J. B., Turner, F. T. 1980. Iron coatings on rice roots: Mineralogy and quantity influencing factors. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 635-639.

Cheng, S., Grosse, W., Karrenbrock, F., Thoennessen, M. 2002. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering*, 18: 317-325.

Clevenger, T. E. 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 50: 241-254.

Conesa, H. M. 2005. Restauración/estabilización de suelos contaminados por metales pesados como consecuencia de actividades mineras en la zona de Cartagena y La Unión. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, España). 398 pp.

Craig, P. J., Eng, G., Jenkins, R. O. 2003. Occurrence and Pathways of Organometallic Compounds in the Environment-General Considerations. En: Craig, P. J. (Ed.), *Organometallic Compounds in the Environment*. Second Edition. Wiley. Chichester (UK), pp. 1-56.

Cresser, M., Killham, K., Edwards, T. 1993. Soil Organic Matter. En: Cresser, M., Killham, K., Edwards, T. (Eds.), *Soil Chemistry and its Applications*. Cambridge Environmental Chemistry Series 5. Cambridge University Press. Cambridge (UK), pp. 28-57.

Crowder, A. A., Mcalfie, S., St-Cyr, L., Conlin, T., Badgery, J., Johnson-Green, P. 1987. Root iron plaque and metal uptake by plants. *Proceedings of the International Symposium on Wetlands/Peatlands*. Edmonton, Alberta (Canada), pp. 503-508.

Dent, D. 1986. Chemical and physical processes in acid sulphate soils. En: Dent, D. (Ed.), *Acid Sulphate Soils: a baseline for research and development*. Publication 39. International Institute for Land Reclamation and Improvement/ILRI. Wageningen (The Netherlands), pp. 74-93.

Dévai, I., Felföldy, L., Wittner, I., Plosz, S. 1988. Detection of phosphine new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere. *Nature*, 333: 343-345.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F. M. G. *In press*. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *The Science of the Total Environment*, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.025.

Duffus, J. H. 2002. Heavy metals-a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, 74: 793-807.

Essington, M. E. 2004a. Oxidation-Reduction Reactions in Soils. En: Essington, M. E. (Ed.), *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 445-472.

Essington, M. E. 2004b. Acidity in Soil Materials. En: (Ed.), Essington, M. E. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 473-498.

Eswaran, H., van den Berg, E., Reich, P., Kimble, J. 1995. Global Soil Carbon Resources. En: Lal, R., Kimble, J., Levine, E., Stewart, B. A. (Eds.), *Soil and Global Change: Advances in Soil Science*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 27-43.

Faulkner, S. P., Richardson, C. J., 1989. Physical and chemical characteristics of freshwater wetland soils. En: Hammer, D. (Ed.), *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. CRC Press. Boca Raton, Florida (UK), pp. 416-72.

Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 823-857.

Gambrell, R. P., Khalid, R. A., Verloo, M. G., Patrick, W. H., Jr. 1977. Transformation of heavy metals and plant nutrients in dredged sediments as affected by oxidation-reduction potential and pH. Part II. Material and methods, results and discussion. Contract Rep. DACW-39-74-C-0076. U. S. Army Engineers Waterways Experimental Station, Vicksburg (EEUU).

Gambrell, R. P., Patrick, W. H. Jr. 1978. Chemical and microbiological characteristics of wetland soils and sediments. En: Hook, D. D., Crawford, R. M. *Plant Life in Anaerobic Environments*. Ann Arbor Science Publishers. Ann Arbor, Michigan (EEUU), pp. 375-423.

Gassmann, G., Glindemann, D. 1993. Phosphane (PH₃) in the biosphere. *Angewandte Chemie International Edition*, 32: 761-763.

Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. 2002. Sequential Extraction Procedures for the Characterisation of the Fractionation of Elements in Industrially-contaminated Soils. En: Quevauviller, Ph. (Ed.), *Methodologies for Soil and sediment fractionation studies: Single and sequential extraction procedures*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge (UK), pp. 66-104.

Golterman, H. L. 1988. Reflections on fractionation and bioavailability of sediment bound phosphate. *Archives Hydrobiology Beih*, 30: 1-4.

González-Bernáldez, F. 1988. Typology of wetlands and evaluation of the resources they represent. *International Symposium on Hydrology of Wetlands in Semiarid and Arid Regions*. Sevilla (Spain), pp. 7-36.

Greenwood, D. J. 1961. The effect of oxygen concentration on the decomposition of organic materials in soil. *Plant and Soil*, 14: 360-376.

Hall, G. E. M., Gauthier, G., Pelchat, J. C., Pelchat, P., Vaive, J. E. 1996. Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11: 787-796.

Hansel, C. M., Fendorf, S., Sutton, S., Newville, M. 2001. Characterization of Fe Plaque and Associated Metals on the Roots of Mine-Waste Impacted Aquatic Plants. *Environmental Science and Technology*, 35: 3863-3868.

Hodson, M. E. 2004. Heavy metals-geochemical boggie men? *Environmental Pollution*, 129: 341-343.

Hoet, P. 2005. Speciation of Lead: Speciation of Copper in Occupational Exposure and Clinical Health Aspects. En: Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K. (Eds.), *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. Wiley. Chichester (UK), pp. 252-276.

Hook, D. D. 1984. Adaptations to flooding with fresh water. En: Kozłowski, T. T. (Ed.), *Flooding and Plant Growth*. Academic Press. Orlando, Florida (EEUU), pp. 265-294.

Huerta-Díaz, M. A., Morse, J. W. 1990. A Quantitative Method for Determination of Trace Metal Concentrations in Sedimentary Pyrite. *Marine Chemistry*, 29: 119-144.

IARC (International Agency for Research on Cancer). 1999. Some Inorganic Substances, Chlorinated Hydrocarbons, Aromatic Amines, N-Nitroso Compounds and Natural Products. IARC Monographs Volume 1. World Health Organization (WHO). Lyon (France). 18 pp.

IARC (International Agency for Research on Cancer). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. World Health Organization (WHO). Lyon (France).

-1987. Supplement 7: *Arsenic and arsenic compounds*. 100pp.

-1993. Volume 58: *Cadmium and cadmium compounds*. 119 pp.

-2004. Volume 87: *Inorganic and Organic Lead Compounds*. 16 pp.

Jackson, M. B., Armstrong, W. 1999. Formation of aerenchyma and the processes of plant ventilation in relation to soil flooding and submergence. *Plant Biology*, 1: 274-287.

Jacob, D. L., Otte, M. L. 2003. Conflicting processes in the wetland plant rhizosphere: metal retention or mobilisation? *Water, Air, and Soil Pollution*, 3: 91-104.

Jenne, E. A. 1968. Controls of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. En: Gould, R. F. (Ed.), *Trace Inorganics in Water*. Advances in Chemistry Series 73. American Chemical Society. Washington DC (EEUU), pp. 337-387.

Jenne, E. A. 1977. Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes. En: Chappell, W. R., Petersen, K. K. (Eds.), *Molybdenum in the Environment*. Volume 2. Marcel Dekker. New York (EEUU), pp. 425-553.

Jiménez-Cárceles, 2006. Papel de los suelos de los humedales del entorno del Mar Menor en la reducción de impactos ambientales causados por aguas eutrofizadas y residuos mineros: el caso de la Marina del Carmolí. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, España). 261 pp.

Johnson, D. B., Hallberg, K. B. 2005. Acid mine drainage options: a review. *The Science of the Total Environment*, 338: 3-14.

Jonasson, I. R. 1976. Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability. En: Shear H., Watson, A. E. P. (Eds.), *Proceedings of the Workshop on Fluvial Transport of Sediment-associated Nutrients and Contaminants*. IJC/PLUARG. Windsor, Ontario (Canada), pp. 255-271.

Josselyn, M. N., Faulkner, S. P., Patrick, W. H. Jr. 1990. Relationships between seasonally wet soils and occurrence of wetland plants in California. *Wetlands*, 10: 7-26.

Jover, F., Andreu, L., Robert, J., Merino, J. 2001. Intoxicación aguda por hierro en un caso. *Revista médica de Chile*, 129: 660-662.

Jurinak, J., Tanji, K. 1993. Geochemical factors affecting trace element mobility. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 119: 848-867.

Kabata-Pendias, A. 2001a. Soil Constituents. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 49-71.

Kabata-Pendias, A. 2001b. Elements of Group VIII. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 299-326.

Kabata-Pendias, A. 2001c. The Anthroposphere. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 3-26.

Kabata-Pendias, A. 2001d. Soils and Soil Processes. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 27-48.

Kabata-Pendias, A. 2001e. Elements of Group V. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 225-239.

Kabata-Pendias, A. 2001f. Elements of Group II. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 123-167.

Kabata-Pendias, A. 2001g. Elements of Group I. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 99-122.

Kabata-Pendias, A. 2001h. Elements of Group VII. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 271-297.

Kabata-Pendias, A. 2001i. Elements of Group IV. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 203-224.

Kennedy, V. H., Sánchez, A. L., Oughton, D. H., Rowland, A. P. 1997. Use of single and sequential extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils to root uptake. *The Analyst*, 122: 89R-100R.

Kerner, M. 1993. Coupling of microbial fermentation and respiration processes in an intertidal mudflat of the Elbe estuary. *Limnology and Oceanography*, 38: 314-330.

Kirk, G. J. D., Bajita, J. B. 1995. Root-induced iron oxidation, pH changes and zinc solubilization in the rhizosphere of lowland rice. *New Phytologist*, 131: 129-137.

Kirk, G. J. D. 2004a. Interchange of Solutes between Solid, Liquid and Gas Phases. En: Kirk, G. J. D. (Ed.), *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. Wiley. Chichester (UK), pp. 45-91.

Kirk, G. J. D. 2004b. Reduction and Oxidation. En: Kirk, G. J. D. (Ed.), *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. Wiley. Chichester (UK), pp. 45-91.

Kirk, G. J. D. 2004c. Processes in Roots and the Rhizosphere. En: Kirk, G. J. D. (Ed.), *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. Wiley. Chichester (UK), pp. 165-202.

Kirk, G. J. D. 2004d. Nutrients, Toxins and Pollutants. En: Kirk, G. J. D. (Ed.), *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. Wiley. Chichester (UK), pp. 203-232.

Klinkhammer, G. P. 1980. Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial pacific, II. Pore water metal results. *Earth and Planetary Science Letters*, 46: 101-106.

Knox, A. S., Kaplan, D. I., Paller, M. H. 2006. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. *The Science of the Total Environment*, 357: 271-279.

Kosolapov, D. B., Kuschik, P., Vainshtein, M. B., Vatsourina, A. V., Wiebner, A., Kästner, M., Müller, A. 2004. Microbial processes of heavy metal removal from carbon-deficient effluents in constructed wetlands. *Engineering in Life Science*, 4: 403-411.

Kozlowski, T. T. 1984. Plant responses to flooding of soil. *BioScience*, 34: 162-167.

Kyuma, K. 2004a. Chemical and Biological Changes of Paddy Soils in the Annual Cycle of Submergence and Drainage. En: Kyuma, K. (Ed.), *Paddy Soil Science*. Kyoto University Press. Kyoto (Japan), pp. 36-59.

Kyuma, K. 2004b. Fundamental Biological and Biochemical Reactions in Submerged Paddy Soils. En: Kyuma, K. (Ed.), *Paddy Soil Science*. Kyoto University Press. Kyoto (Japan), pp. 82-95.

Lindsay, W. L. Hodgson, J. F., Norvell, W. A. 1966. The physico-chemical equilibrium of metal chelates in soils and their influence on availability of micronutrient cations. *Trans International Society of Soil Committee II, IV*. Aberdeen (Scotland), pp. 306-316.

Linehan, D. J. (1976). Some effects of fulvic acid component of soil organic matter on the growth of cultivated tomato roots. *Soil Biology and Biochemistry*, 8: 511-517.

Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. 2004a. Hábitat Microbianos, Ciclos de Nutrientes e Interacciones con Plantas y Animales. En: Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. (Eds.), *Brock: Biología de los Microorganismos*. Décima edición. Pearson Educación. Madrid (España), pp. 624-686.

Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. 2004b. La Diversidad Procariótica: Bacteria. En: Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. (Eds.), *Brock: Biología de los Microorganismos*. Décima edición. Pearson Educación. Madrid (España), pp. 353-440.

Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. 2004c. Diversidad Metabólica. En: Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J. (Eds.), *Brock: Biología de los Microorganismos*. Décima edición. Pearson Educación. Madrid (España), pp. 539-605.

Mahimairaja, S., Bolan, N. S., Adriano, D. C., Robinson, B. 2004. Arsenic Contamination and its Risk Management in Complex Environmental Settings. *Advances in Agronomy*, 86: 1-82.

Manahan, S. E. 2005. The Geosphere and Geochemistry. En: Manahan, S. E. (Ed.), *Environmental Chemistry*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 405-439.

Mausbach, M. J., Blake-Parker, W. 2001. Background and history of the concept of hydric soils. En: Richardson, J. L., Vepraskas, M. J. (Eds.), *Wetland soils. Genesis, hydrology, landscapes and classification*. Lewis. Florida (EEUU), 163-182.

Mays, P. A., Edwards, G. S. 2001. Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Ecological Engineering*, 16: 487-500.

Megonigal, J. P., Patrick, W. H. Jr., Faulkner, S. P. 1993. Wetland hydrology, redox potential, and soil O₂ content in relation to hydric soil morphology and wetland delineation. *Soil Science Society of America Journal*, 57: 140-149.

Mendelssohn, I. A., McKee, K. L., Patrick, W. H. Jr. 1981. Oxygen deficiency in *Spartina alterniflora* roots: Metabolic adaptation to anoxia. *Science*, 214: 439-441.

Mendelssohn, I. A., Postek, M. 1982. Elemental analysis of deposits on the roots of *Spartina alterniflora* Loisel. *American Journal of Botany*, 69: 904-912.

Mendelssohn, I. A. 1993. Factors Controlling the Formation of Oxidized Root Channels: A Review and Annotated Bibliography. Wetlands Research Program Tech. Rep. WRP-DE-5. U. S. Army Engineer Waterways Experimental Station, Vicksburg (EEUU).

Mendelssohn, I. A., Kleiss, B. A., Wakeley, J. S. 1995. Factors Controlling the Formation of Oxidized Root Channels: A Review. *Wetlands*, 15: 37-46.

Middelburg, J. J., de Lange, G. J., van der Weijden, C. H. 1987. Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 759-763.

Mitsch, D. R. J., Gosselink, J. G. 2000. Wetland Biogeochemistry. En: Mitsch, D. R. J., Gosselink, J. G. (Eds.), *Wetlands*. Tercera Edición. Wiley. New York (EEUU), pp. 155-205.

Moormann, F. R., van Breemen, N. 1978. *Rice: Soil, Water, Land*. International Rice Research Institute. Manila (The Philippines). 185 pp.

Moreno-Grau, M. D. 2003. Metales. En: Moreno-Grau, M. D. (Ed.), *Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgos para la salud humana*. McGraw-Hill. Madrid (España), pp. 198-235.

Mucci, A. 1988. Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1859-1868.

Mukherjee, A. B. 2001. Behavior of Heavy Metals and Their Remediation in Metalliferous Soils. En: Prasad, M. N. V. (Ed.), *Metals in the Environment: Analysis by Biodiversity*. Marcel Dekker. New York (EEUU), pp. 433-464.

Nieboer, E., Richardson, D. H. S. 1980. The replacement of the non-descript term "heavy metals" by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution*, Series B, 1: 3-26.

Nohr, D., Biesalski, H. K. 2005. Speciation of Copper: Speciation of Copper in Clinical and Occupational Aspects. En: Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K. (Eds.), *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. Wiley. Chichester (UK), pp. 187-199.

O'Sullivan, A. D., Murray, D. A., Otte, M. L. 2000. Rehabilitating mine tailings water using constructed wetland. En: Daniels, L. W., Richardson, S. G., (Eds.), *A New Era of Land Reclamation: Proceedings of the 17th Annual Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation*. American Society for Mining and Reclamation. Tampa, Florida (EEUU), pp. 438-445.

Otero, X. L., Huerta-Díaz, M. A., Macías, F. 2000. Heavy metal geochemistry of saltmarsh soils from the Ría of Ortigueira (mafic and ultramafic areas, NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*, 110: 285-296.

Otero, X. L., Macías, F. 2001. Soil phase iron in high salt marsh soils in relation to redox potencial. *Fresenius Environmental Bulletin*, 10: 674-678.

Otero, X. L., Macías, F. 2002. Variation in depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 61: 247-268.

Otero, X. L., Macías, F. 2003. Spatial variation in pyritization of trace metals in saltmarsh soils. *Biogeochemistry*, 62: 59-86.

Otero, X. L., Ferreira, T. O., Huerta-Díaz, M. A., Partiti, C. S. M., Souza Jr., V., Vidal-Torrado, P., Macías, F. 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia-SP, Brazil). *Geoderma*, 148: 318-335.

Otte, M., Rozema, J., Koster, L., Haarsma, S., Broekman, R. 1989. Iron plaque on roots of *Aster tripolium* L.: interactions with zinc uptake. *New Phytologist*, 111: 309-317.

Otte, M. 1991. Heavy metals and arsenic in vegetation of salt marshes and floodplains. Doctoral Thesis. Universidad de Vrije (Amsterdam, The Netherlands). 160 pp.

Patrick, W. H. Jr., Sturgis, M. B. 1955. Concentration and movement of oxygen as related to absorption of ammonium and nitrate nitrogen by rice. *Soil Science Society of America Proceedings*, 19: 59-62.

Patrick, W. H. Jr. 1964. Extractable iron and phosphorus in a submerged soil at controlled redox potentials. *The Transactions of the 8th International Congress of Soil Science*. Acad. Socialist Rep. Bucharest (Romania), pp. 605-609.

Patrick, W. H. Jr., Mikkelsen, D. S. 1971. Plant nutrient behaviour in flooded soil. *Fertilizer Technology and Use*. Second Edition. Soil Science Society of America Journal. Madison, Wisconsin (EEUU), pp. 187-215.

Patrick, W. H. Jr., Reddy, C. N. 1978. Chemical changes in rice soils. En: IRRI (Eds.), *Soils and Rice*. IRRI. Los Baños (The Philippines), pp. 361-379.

Patrick, W. H. Jr., Gambrell, R. P., Faulkner, S. P. 1996. Redox Measurements of Soils. En: Sparks, D. L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*. Soil Science Society of America. Madison (EEUU), pp. 1255-1273.

Peltier, E. F., Webb, S. M., Gaillard, J. F. 2003. Zinc and lead sequestration in an impacted wetland system. *Advances in Environmental Research*, 8: 103-112.

Pérez-González, G. 2005. Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados: Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona (Barcelona, España). 386 pp.

Philp, R. B. 1995. Toxicity of metals. En: Philp, R. B. (Ed.), *Environmental Hazards and Human Health*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 131-149.

Ponnamperuma, F. N. 1955. Chemistry of submerged soils in relation to the growth and yield of rice. Doctoral Thesis. Cornell University (New York, EEUU). 208 pp.

Ponnamperuma, F. N., Castro, R. U. 1964. Redox systems in submerged soils. *The Transactions of the 8th International Congress of Soil Science*. Volume 3. Bucharest (Romania), pp. 379-386.

Ponnamperuma, F. N. 1972. The Chemistry of Submerged Soils. *Advanced in Agronomy*, 24: 29-96.

Porta, J., López-Acevedo, M., Roquero, C. Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. Tercera Edición. Mundi-Prensa. Madrid (España). 929 pp.

Prohaska, T., Stingeder, G. 2005. Speciation of Arsenic: Arsenic and Arsenic Species in Environment and Human Nutrition. En: Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K. (Eds.), *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. Wiley. Chichester (UK), pp. 69-85.

Ramsar. 2001. Los humedales. Valores y funciones. Convención sobre los humedales. Ramsar (Irán). Documento disponible en la siguiente dirección web: http://www.ramsar.org/info/values_intro_s.htm

Reboreda, R., Caçador, I. 2007. Copper, zinc and lead speciation in salt marsh sediments colonised by *Halimione portulacoides* and *Spartina maritima*. *Chemosphere*, 69: 1655-1661.

Reddy, C. N., Patrick, W. H. Jr. 1977. Effect of redox potential and pH on the uptake of Cd and Pb by rice plants. *Journal of Environmental Quality*, 6: 259-262.

Reddy, K. R., D'Angelo, E. M. 1994. Soil processes regulating water quality in wetlands. En: Mitsch, J. W. (Ed.), *Global Wetlands: Old World and New*. Elsevier Science. Amsterdam (The Netherlands), pp. 309-324.

Richards, L. A. 1974. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Limusa. México. 172 pp.

Ridgway, I. M., Priece, N. B. 1987. Geochemical associations and post-depositional mobility of heavy metals in coastal sediments: Loch Etive, Scotland. *Scotland Marine Chemistry*, 21: 229-248.

Schlesinger, W. H. 1997. Biogeochemistry in Freshwater Wetlands and Lakes. En: Schlesinger, W. H. (Ed.), *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. Segunda edición. Academic Press. San Diego, California (EEUU), pp. 224-260.

Sherman, R. E., Fahey, T. J., Howarth, R. W. 1998. Soil-plant interactions in a neotropical mangrove forest: iron, phosphorus and sulfur dynamics. *Oecologia*, 115: 553-563.

Shuman, L. M. 1991. Chemical Forms of Micronutrients in Soils. En: Mortvedt, J. J., Cox, F. R., Shuman, L. M., Welch, R. M. (Eds.), *Micronutrients in Agriculture*. Second Edition. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin (EEUU), pp. 113-144.

Singer, P. C., Stumm, M. W. 1970. Acid mine drainage: The rate determining step. *Science*, 167: 1121-1123.

Smirnoff, N., Crawford, R. M. M. 1983. Variation in the structure and response to flooding of root aerenchyma in some wetland plants. *Annals of Botany*, 51: 237-249.

Soil Survey Staff. 2003. Keys to Soil Taxonomy. Ninth Edition. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Washington DC (EEUU). 332 pp.

Sparks, D. L. 2003. Redox Chemistry of Soils. En: Sparks, D. L. (Ed.), *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press. New York (EEUU), pp. 245-265.

Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press. New York (EEUU). 304 pp.

St-Cyr, L., Campbell, P. G. C. 1996. Metals (Fe, Mn, Zn) in the root plaque of submerged aquatic plants collected in situ: Relations with metal concentrations in the adjacent sediments and in the root tissue. *Biogeochemistry*, 33: 45-76.

Stone, M., Marsalek, J. 1996. Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste. Marie, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution*, 87: 149-169.

Stone, M., Droppo, I. G. 1996. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada. *Environmental Pollution*, 93: 353-362.

Straub, K. L., Benz, M., Schink, B., Widdel, F. 1996. Anaerobic, Nitrate-Dependent Microbial Oxidation of Ferrous Iron. *Applied and Environmental Microbiology*, 62: 1458-1460.

Stumm, W., Morgan, J. J. 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley. New York (EEUU). 1040 pp.

Sullivan, K., Aller, R. 1995. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1465-1477.

Sundby, B., Vale, C., Caçador, I., Catarino, F., Madureira, M. J., Caetano, M. 1998. Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants: Mechanism and rate of formation. *Limnology and Oceanography*, 43: 245-252.

Sundby, B., Vale, C., Caetano, M., Luther III, G. W. 2003. Redox Chemistry in the Root Zone of a Salt Marsh Sediment in the Tagus Estuary, Portugal. *Aquatic Geochemistry*, 9: 257-271.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.

Tiner, R. W. 1999a. Wetland Concepts for Identification and Delineation. En: R. W. Tiner (Ed.), *Wetland Indicators: a guide to wetland identification, delineation, classification, and mapping*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 17-49.

Tiner, R. W. 1999b. Soil Indicators of Wetlands. En: R. W. Tiner (Ed.), *Wetland Indicators: a guide to wetland identification, delineation, classification, and mapping*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 127-185.

Tiner, R. W. 1999c. Plant Indicators of Wetlands and their Characteristics. En: R. W. Tiner (Ed.), *Wetland Indicators: a guide to wetland identification, delineation, classification, and mapping*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 51-99.

Tinker, P. B., Nye, P. H. 2000. Chemical and Physical Modification of the Rhizosphere. En: Tinker, P. B., Nye, P. H. (Eds.), *Solute movement in the rhizosphere*. CRC Press. New York (EEUU), pp. 156-178.

Tokalioglu, S., Kartal, S., Elçi, L. 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 413: 33-40.

Turner, F. T., Patrick, W. H. Jr. 1968. Chemical changes in waterlogged soils as a result of oxygen depletion. *The Transactions of the 9th International Congress of Soil Science*. Volume 4. Adelaide (Australia), pp. 53-65.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Manganese, CASRN-7439-96-5. Integrated Risk Information System (IRIS). Washington DC (EEUU).

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2005. Toxicological Review of Zinc and Compounds, CAS N° 7440-66-6. Integrated Risk Information System (IRIS). Washington DC (EEUU). 83 pp.

Vale, C., Catarino, F., Cortesao, C., Caçador, I. 1990. Presence of metal-rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* from the salt marshes of the Tagus estuary, Portugal. *The Science of the Total Environment*, 97-98: 617-626.

Vale, C., Caetano, M., Raimundo, J. 2003. Incorporation of Trace Elements on Iron-rich Concretions around Plant Roots of Tagus Estuary Salt Marsh (Portugal). *Journal of Soils and Sediments*, 3: 208-212.

van den Berg, G. A., Gustav, J. P., van der Heijdt, L. M., Zwosman, J. J. G. 1999. Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands. *Water, Air, and Soil Pollution*, 116: 567-586.

Vepraskas, M. J. 1999. Redoximorphic Features for Identifying Aquic Conditions. North Carolina Agricultural Research Service, College of Agriculture and Life Sciences, North Carolina State University, Raleigh (EEUU). Technical Bulletin 301. 33 pp.

Vepraskas, M. J., Faulkner, S. P. 2001. Redox chemistry of hydric soils. En: Richarson, J. L., Vepraskas, M. J. *Wetland soils. Genesis, hydrology, landscapes and classification*. Lewis. Florida (EEUU), pp. 85-106.

Vepraskas, M. J. 2001. Morphological Features of Seasonally Reduced Soils. En: Richarson, J. L., Vepraskas, M. J. (Eds.), *Wetland soils: Genesis, Hydrology, Landscapes and Classification*. Lewis. Florida (EEUU), pp. 163-182.

Vochten, R. C., Geyes, J. G. 1974. Pyrite and calcite in septarian concretions from the Rupelian clay at Rumst (Belgium) and their geochemical composition. *Chemical Geology*, 14: 123-134.

Weis, P., Windham, L., Burke, D. J., Weis, J. S. 2002. Release into the environment of metals by two vascular salt marsh plants. *Marine Environmental Research*, 54: 325-329.

Weis, J. S., Weis, P. 2004. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environment International*, 30: 685-700.

Wild, A. 1989. La materia orgánica del suelo: Evolución. En: Wild, A. (Ed.), *Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell*. Mundi-Prensa. Madrid (España), pp. 595-640.

Wilkin, R. T., Ford, R. G. 2006. Arsenic solid-phase partitioning in reducing sediments of a contaminated wetland. *Chemical Geology*, 228: 156-174.

Wong, S. C., Li, X. D., Zhang, G., Qi, S. H., Min, Y. S. 2002. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, 119: 33-44.

WRB (World Reference Base for Soil Resources). 2006. World Soil Resources Reports, volume 103. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome (Italy).

Yamane, I. 1958. Metabolism in muck paddy soil II: Determination of Gases Evolved from Paddy Field : Estimation of Decomposable Organic Matter. *Soil and Plant Food*, 4: 25-31.

Yamane, I., Sato, K. 1968. On the measurement of redox potentials of submerged soils. *Journal of the Science of Soil and Manure*, 39: 535-542.

Younger, P. L., Banwart, S. A., Hedin, R. S. 2002. Mine Water Chemistry. En: Alloway, B. J., Trevors, J. T. (Eds.), *Environmental Pollution. Volume 5. Mine Water: Hidrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands), pp. 65-126.

CAPÍTULO 2

CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL TERRITORIO Y PRINCIPALES IMPACTOS. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

2.1. EL CAMPO DE CARTAGENA

El Campo de Cartagena es una extensa planicie de 1440 km² que se encuentra situada en el sureste de la Región de Murcia (España), a orillas de la laguna mediterránea del Mar Menor y en contacto con la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (Figura 2.1).

Estas tres unidades se localizan entre los 37° 33' y los 38° de latitud norte y los 0° 40' y 1° 15' de longitud oeste, y comprenden una zona de gran importancia ambiental, agrícola y turística. Hasta la década de 1970 la zona también tenía una enorme importancia minera.

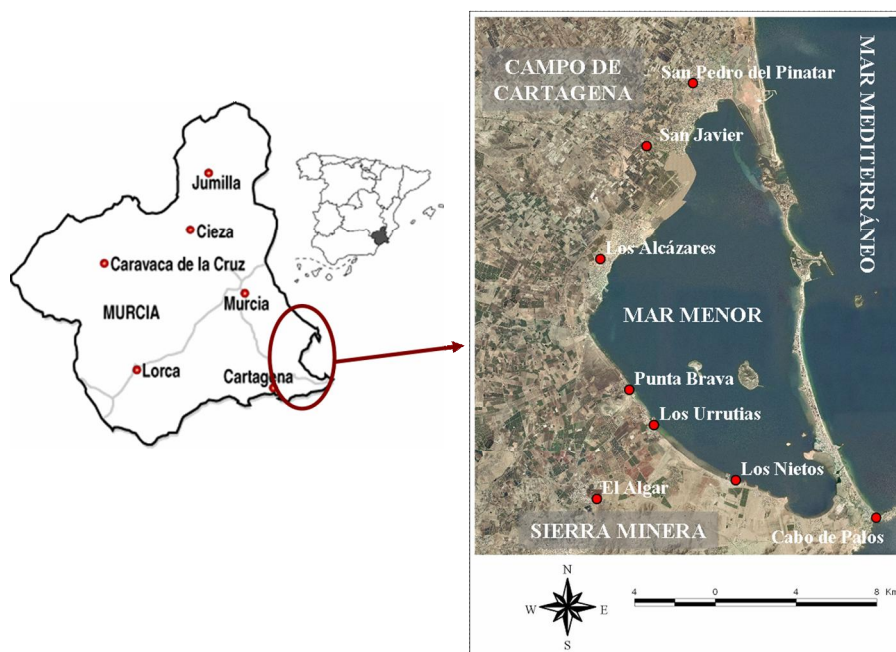


Figura 2.1. Localización del Campo de Cartagena, la Sierra Minera y el Mar Menor (sureste de la provincia de Murcia), a orillas del Mar Mediterráneo.

2.1.1. SÍNTESIS DEL RELIEVE Y LA RED HIDROGRÁFICA

El Campo de Cartagena está rodeado en todo su contorno por elevaciones montañosas a excepción de la zona litoral (Conesa-García, 1990). Por el norte está limitado por la Sierra de Carrascoy (Figura 2.2), cuya altura disminuye gradualmente hacia el este, existiendo sólo algunas pequeñas elevaciones cerca del Mar Mediterráneo. La parte central del Campo de Cartagena pertenece a los términos municipales de Torre Pacheco, Fuente Álamo y Cartagena; y en esta zona sólo destacan algunos cerros o cabezos como el Cabezo Gordo (312 m), al Oeste de San Javier, y el Carmolí (117 m), más al sur y junto al Mar Menor (Díaz del Río, 1993).

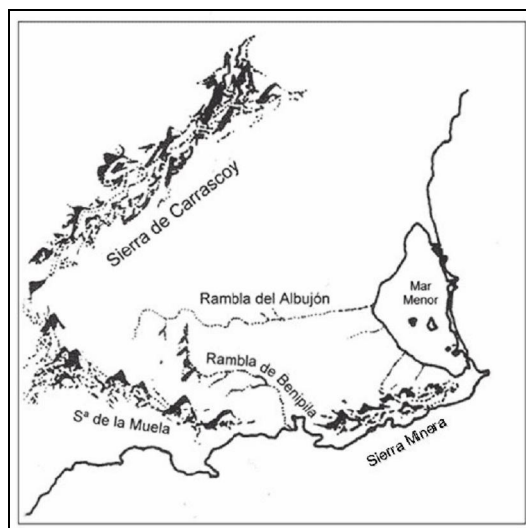


Figura 2.2. Llanura que forma el Campo de Cartagena y sus principales relieves circundantes.

En su parte meridional, limita con un conjunto orográfico de dirección este-oeste que lo separa del Mediterráneo, desde Cabo de Palos hasta el límite del término municipal de Cartagena. Esta agrupación montañosa se inicia al este por la Sierra de Cabo de Palos y va ganando altitud en la Sierra Minera, formada por las Sierras de Llano de El Beal, Cartagena y La Unión, ocupando una extensión de 50 km² en las que se asientan numerosas explotaciones de minería actualmente abandonadas (Conesa, 2005).

En el Campo de Cartagena, que presenta una pequeña inclinación hacia el sureste, no existen cursos permanentes de agua. En las sierras, la escorrentía superficial drena a través de numerosas ramblas de recorridos generalmente cortos y sinuosos,

incorporándose progresivamente en la llanura a un sistema más jerarquizado que vierte al Mar Menor y que contribuye, poco a poco, a su colmatación (Figura 2.3). Algunas ramblas se extinguen en la planicie a consecuencia de la escasa pendiente y a la permeabilidad de los terrenos circundantes, o bien se ramifican en un conjunto dendriforme o de esorrentía difusa (Conesa-García, 1990; Rodríguez-Estrella, 1995). Estas ramblas introducen importantes aportaciones hídricas a los humedales, siendo elementos constituyentes y básicos de su funcionamiento ecológico saludable. Las más importantes, enumeradas de norte a sur, son la del Albuji3n, Miranda, Beal, Ponce y Carrasquilla (C.A.R.M., 2005).

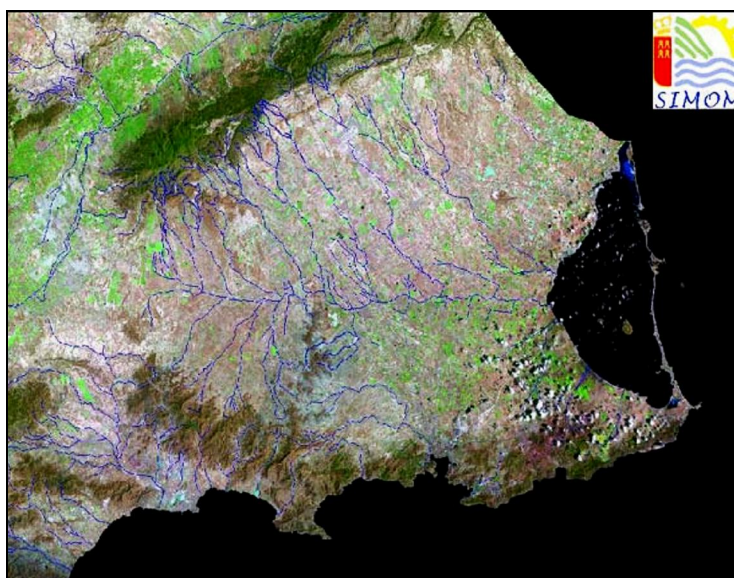


Figura 2.3. Imagen sat3lite de la cuenca hidrol3gica del Campo de Cartagena, cuyo principal colector es la Rambla del Albuji3n. Fuente: SIMOM (Sistema de Monitorizaci3n del Mar Menor, IMIDA, Comunidad Aut3noma de la Regi3n de Murcia).

El principal colector del Campo de Cartagena es la Rambla del Albuji3n, que posee una cuenca con una superficie de 441.32 km² (Conesa-García, 1990) y que desemboca en el Mar Menor, a unos 4 km al sur de la localidad de Los Alcázares, ya con su cauce pr3cticamente colmatado de sedimentos finos. Esta rambla recoge las aportaciones procedentes de la Sierra de Carrascoy, principalmente en la Rambla de la Murta, as3 como las procedentes de las Sierras del Algarrobo, Victorias y G3mez, que se incorporan a la Rambla de Fuente 3lamo por su margen derecho. Otros cauces importantes son la Rambla del Miedo y la Rambla de Miranda (con unas cuencas de superficie 36.2 km² y 103.92 km² respectivamente), que atraviesan el saladar de la Marina del Carmol3, al norte de la localidad de Punta Brava, antes de desembocar al

Mar Menor (Conesa-García, 1990). Por el sur, discurren la Rambla del Beal y la Rambla de Ponce, que atraviesan el saladar de Lo Poyo antes de su desembocadura, y la Rambla de El Llano que va directamente al Mar Menor, así como el barranco de El Moro, que se une a la Rambla de la Carrasquilla y a otras de menor importancia.

El régimen natural de estas ramblas es permanecer secas la mayor parte del año, excepto en periodos lluviosos en los que las precipitaciones cortas e intensas generan elevados caudales produciendo, en ocasiones, daños e inundaciones en las localidades situadas cerca de sus cauces. Actualmente estos cursos recogen drenajes de las explotaciones agrícolas de regadío y vertidos de depuradoras urbanas de la zona, por lo que muchos de ellos permanecen activos casi todo el año.

2.1.2. SÍNTESIS DE LA GEOLOGÍA, EDAFOLOGÍA Y USOS DEL SUELO

La zona constituye una de las depresiones interiores postectónicas de las Cordilleras Béticas que está ocupada por un potente relleno neógeno, predominantemente margoso, de más de 1000 m de espesor, en el que se intercalan conglomerados del Tortonense, calcarenitas del Andalucense y areniscas del Plioceno. Los materiales más modernos se corresponden al Cuaternario y son limos, gravas y arcillas procedentes de la erosión de los relieves circundantes. En el Sur existe un vulcanismo moicénico, fundamentalmente calcoalcalino potásico con manifestaciones tardías de carácter ultrapotásico, shoshonítico y basáltico. Estas cimas volcánicas forman parte de un conjunto que se orienta Este-Oeste y que ocupa una extensa área desde el Cabo de Gata hasta el Cabo de Palos (Díaz del Río, 1993; Martos-Miralles et al., 2001). En la banda costera aparecen arenas formando las playas y pequeñas dunas.

Los suelos del Campo de Cartagena han sido estudiados en diferentes ocasiones, destacando los trabajos de Ortiz (1975), Alías et al. (1977a, 1977b, 1977c, 1977d, 1977e), Arnaldos (2001) y los estudios cartográficos realizados en el marco del Proyecto LUCDEME (Alías y colaboradores, 1986-1997). Los suelos de la zona presentan pH neutro o básico, habitualmente elevados contenidos en carbonato cálcico y casi siempre epipedones ócricos debido a su uso agrícola.

Los tipos más abundantes son los Calcisoles Háplicos (según el sistema de clasificación de suelos de la World Reference Base -WRB, 2006-) o Haplocalcids (Soil Survey Staff, 2003), cuando el carbonato no está cementado, y Calcisoles Pétricos (WRB, 2006) o Petrocalcids (Soil Survey Staff, 2003), en el caso de que exista un horizonte petrocálcico. El origen de estas costras en zonas de clima mediterráneo puede atribuirse, entre otras causas, al lavado lateral de bicarbonato cálcico y su acumulación en forma de carbonato cálcico a escasa profundidad en el suelo. Los suelos sin horizonte petrocálcico no presentan problemas de profundidad, sin embargo la costra constituye una barrera natural para la penetración de las raíces y limita, por tanto, el uso agrícola de estos suelos, por lo que ha sido roturada en gran parte del territorio. Las roturaciones pueden ser completas o parciales, dependiendo de la profundidad del encostramiento, su espesor y el tipo de cultivo. Estos suelos se dedican, sobre todo, a la agricultura intensiva de hortícolas y cítricos.

Otros tipos de suelos más escasos, pero de gran singularidad, aparecen sobre todo al Sureste del territorio, entre las localidades de Los Urrutias, El Algar y Los Nietos, y son los llamados *suelos rojos mediterráneos*. Se trata de paleosuelos, caracterizados por la presencia de un horizonte argílico, cuya formación requiere de complejos ciclos edafogenéticos incluyendo la redistribución de carbonatos, rubefacción e ilimerización, que constituyen en la actualidad una evidencia de la existencia, en épocas pasadas, de un clima con lluvias más cuantiosas en la zona. Pueden estar recarbonatados, en cuyo caso se trataría de Calcisoles Lúvicos (WRB, 2006) o Calciargids (Soil Survey Staff, 2003), o no estarlo, apareciendo entonces Luvisoles Cálcicos (WRB, 2006) o Paleargids y Haplargids (Soil Survey Staff, 2003). En ellos se cultivan, sobre todo, algodón, patata, cebolla y diversas hortalizas.

En el sector Norte del Campo de Cartagena, lindando con la falda de la Sierra de Carrascoy, aparecen Regosoles Calcáricos (WRB, 2006) o Torriorthents Típicos (Soil Survey Staff, 2003) formados a partir de margas. Tienen elevados contenidos en carbonato cálcico, pero sin que se haya producido movilización de este componente, por lo que no presentan horizontes de acumulación. Son muy susceptibles a la erosión y su productividad está limitada por los escasos contenidos en nutrientes y las deficientes condiciones para la absorción de agua por las plantas a causa del alto contenido en arcilla. En algunos casos presentan ciertos contenidos en sales solubles y yeso.

Tradicionalmente se han dedicado a cereales de secano, aunque recientemente muchos de ellos se están transformando a leñosas bajo riego localizado.

En las playas y sistemas dunares a orillas del Mar Menor aparecen Arenosoles (WRB, 2006) o Psamments (Soil Survey Staff, 2003), caracterizados por su textura arenosa. Cuando la salinidad es elevada, generalmente en los saladares costeros, aparecen diversos tipos de Solonchaks (WRB, 2006) o Salids (Soil Survey Staff, 2003), los cuales pueden sufrir o no encharcamientos, en función de las subidas del nivel freático salino y de los caudales de las ramblas que vierten en ellos.

En las escasas elevaciones montañosas del Campo de Cartagena predominan los Lepsoles (WRB, 2006) o Torriorthent Líticos (Soil Survey Staff, 2003), de escasa profundidad, aunque en ciertos enclaves sobre rocas volcánicas persisten epipedones mólicos dando lugar a la aparición de Phaeozems Háplicos (Delgado-Iniesta et al., 2001).

Los usos en los diferentes municipios que componen el Campo de Cartagena son fundamentalmente agrícolas, aunque también hay áreas forestales, superficies de aguas (ramblas, canales, estanques), zonas improductivas (zona urbana, caminos, canteras) o superficies de humedal (lagunas, zonas húmedas).

2.1.3. SÍNTESIS DEL CLIMA Y VEGETACIÓN

La termicidad de la comarca corresponde a la conjunción de temperaturas del litoral típico mediterráneo con las del tipo desérticas subtropicales, con un verano largo y cálido, un invierno corto y fresco y una primavera y un otoño moderados. Las temperaturas se ven en gran parte suavizadas por la proximidad al mar, que posibilita la presencia de veranos más frescos que en el interior de la Región de Murcia, con inviernos más suaves y prácticamente exentos de heladas. La temperatura media anual en esta zona es de 17.1 °C, con una amplitud térmica elevada, de 15.2 °C. La oscilación de las temperaturas medias varía entre las extremas de los 10.6 °C de enero y los 24.9 °C de agosto, con valores intermedios en diciembre, febrero, marzo, abril y mayo. No existen periodos con temperaturas medias iguales o inferiores a 5 °C, por lo que el

riesgo de heladas es mínimo. Los valores extremos absolutos están en los 40 °C, ligados normalmente a los vientos tropicales continentales (Martos-Miralles, 2001).

La precipitación media anual está entre los 300 y 350 mm, con una evapotranspiración potencial que alcanza los 900 mm, lo que provoca un fuerte déficit hídrico anual (Figura 2.4).

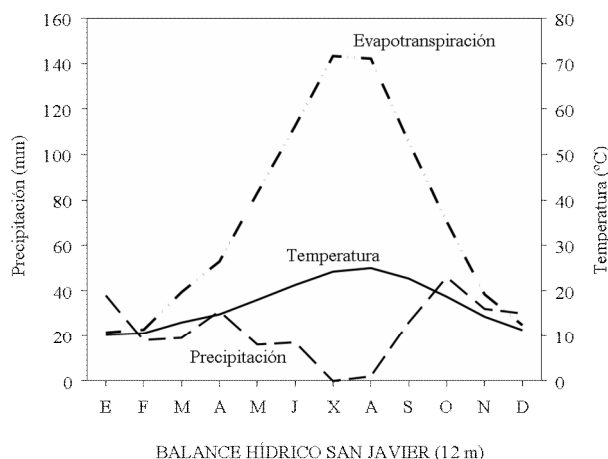


Figura 2.4. Balance hídrico para la estación de San Javier (37° 47' 30'' N, 0° 49' 12'' W; 12 m). Fuente: Servicio de Información Agraria (SIAM) de la Región de Murcia.

Por otro lado, las condiciones de humedad y temperatura del suelo han sido estudiadas en detalle en el Proyecto LUCDEME (Alías y colaboradores, 1986-1997). En dichos estudios se indica el predominio del régimen de humedad arídico, con algunos sectores de régimen xérico en los enclaves más húmedos, fundamentalmente hacia el interior y en las sierras, con la excepción de los suelos encharcados que cumplan las condiciones del régimen ácuico. Con respecto al régimen de temperatura del suelo, se considera, en general, térmico para altitudes inferiores a 500 m y mésico por encima de éstas.

Las características climáticas condicionan la existencia de una vegetación natural adaptada a la escasez de lluvias y las altas temperaturas. En la actualidad esta vegetación está muy deteriorada por el uso agrícola del territorio, persistiendo únicamente en los cabezos y pequeños enclaves que no se dedican a la agricultura. En estos últimos lugares se pueden encontrar pinares de pino carrasco (*Pinus halepensis* Miller) acompañados por comunidades de arbustos y matorrales típicos mediterráneos,

con especies como el esparto (*Stipa tenacísima* L.), el palmito (*Chamaerops humilis* L.), el azufaifo (*Ziziphus lotus* L.), el espinio negro (*Rhamnus lycioides* L.), la coscoja (*Quercus coccifera* L.), el lentisco (*Pistacea lentiscus* L.) y aromáticas como el romero (*Rosmarinus officinalis* L.) o el tomillo (*Thymus hyemalis* Lange) (Martos-Miralles et al., 2001). En la zona costera se pueden encontrar extensiones de almarjos (*Arthrocnemum macrostachyum* (Moric.) Moris y *Sarcocornia fruticosa* (L.) A. J. Scott), juncales (*Juncus maritimus* Lam., *Juncus acutus* L., *Scirpus holoschoenus* L.), albardinales (con *Lygeum spartum* L.) y matorrales de *Suaeda vera* Forsskal ex J. F. Gmel., en suelos más o menos salinos, y plantas psammófilas como *Sporobolus pungens* (Schreber) Kunth, *Elymus farctus* (Viv.) Runemark ex Melderis y *Pancratium maritimum* Lag. sobre dunas (Álvarez-Rogel, 1997; Álvarez-Rogel et al., 2001).

2.2. EL MAR MENOR

2.2.1. LOCALIZACIÓN Y VALORES AMBIENTALES

El Mar Menor es una de las lagunas costeras más grandes del Mediterráneo (área superficial: 135 km², perímetro: 59.51 km). Está situada en la costa sudeste de la Península Ibérica (37°38′-37°50′ N; 0°42′-0°52′ W), posee una profundidad media de 3.6 m, con un máximo de 6 m, y su volumen de agua es de aproximadamente 580 millones de metros cúbicos (Arévalo, 1988). La laguna está separada del Mar Mediterráneo por una barra arenosa conocida como La Manga (Fotografía 2.1), de 22 km de longitud y 100 a 900 m de ancho, quedando atravesada por cinco canales naturales llamados golos (canal de Marchamalo, El Estacio, Ventorrillo, encañizadas de la Torre y El Charco), que comunican la laguna con el Mar Mediterráneo. Cuatro de esos canales son superficiales (profundidad de menos de 1 m), aunque uno de ellos (El Estacio) fue ensanchado y dragado hasta los 5 m de profundidad para hacerlo navegable. En total, las entradas a la laguna suman una anchura total de 645 m (Pérez-Ruzafa et al., 2005). El tiempo de residencia del agua es de 0.79 años (Pérez-Ruzafa et al., 1991, 2002). Así, según la clasificación propuesta por Kjerfve (1994), el Mar Menor se clasificaría como una laguna restringida (Pérez-Ruzafa et al., 2005). Dentro de ella existen cinco islas e islotes de origen volcánico formadas durante el Plioceno y que constituyen cinco hitos paisajísticos de excepcional interés (C.A.R.M., 2005). Estas islas se agrupan en función de su tamaño y distancia a la costa:

- Islas mayores: Isla Mayor o del Barón e Isla Perdiguera, en la parte central de la laguna, aproximadamente.
- Islas menores: Isla del Ciervo, unida por una barrera artificial a La Manga, Isla del Sujeto e Isla Redonda, Rondella o Rondela, todas ellas situadas de forma agrupada en la porción meridional de la laguna, muy próximas a La Manga del Mar Menor.



Fotografía 2.1. Imagen aérea del Mar Menor, que se encuentra separado del Mar Mediterráneo por una barrera arenosa sobre material volcánico llamada La Manga. Imagen obtenida de la web del Ayuntamiento de Cartagena (www.cartagena.es).

El Mar Menor junto con los humedales que lo bordean constituyen la principal zona húmeda de la Región de Murcia, con una superficie de cerca de 15000 hectáreas (150 km²) (Díaz del Río, 1993; Vidal-Abarca et al., 2003). Todo el conjunto forma una zona húmeda de importancia internacional, avalada por el Convenio Ramsar, ratificado por España en 1982 (Brufao-Curiel, 2002). En 1994 se incluyó al Mar Menor en la Lista de Humedales de Importancia Internacional creada por dicho convenio, especialmente como hábitat de aves acuáticas. El Convenio de Barcelona de 1976 para la Protección del Mediterráneo incluyó también, en el año 2001, al Mar Menor y su entorno como Zona Especialmente Protegida de Importancia para el Mediterráneo (ZEPIM) (Pérez-Ruzafa y Aragón, 2002). La laguna, y en especial sus saladares y salinas, son una zona estratégica para la nidificación, migración e invernada de muchas especies de aves acuáticas y marinas protegidas por la legislación española y europea (Directiva de Aves 79/409/CEE). Entre ellas son de destacar cuatro especies nidificantes regulares: la

avoceta (*Recurvirostra avosetta*), la cigüeñuela (*Himantopus himantopus*), el chorlitejo patinegro (*Charadrius alexandrinus*) y el charrancito (*Sterna albifrons*).

Por su parte, La Comunidad Autónoma de la Región de Murcia ha declarado como Paisaje Protegido el Espacio Natural denominado "Espacios Abiertos e Islas del Mar Menor" (Ley 4/1992, de Protección y Ordenación del Territorio de la Región de Murcia), además de ZEPA (Zona de Especial Conservación para Aves) (C.A.R.M., 2005) y LIC (Lugar de Importancia Comunitaria). La declaración de LIC es el paso previo a su inclusión en la red de Zonas Especiales de Conservación (ZEC), red europea denominada NATURA 2000 y que ha sido creada al amparo de la Directiva Hábitat 92/43/CEE (C.A.R.M., 2005). También la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia elaboró en 2005 el PORN (Plan de Ordenación de los Recursos Naturales) de los Espacios Abiertos e Islas del Mar Menor y Cabezo Gordo (C.A.R.M., 2005).

En los humedales del Mar Menor y en otros ecosistemas de su entorno, existen también poblaciones de otras especies de fauna, flora, así como hábitats naturales que gozan de la máxima protección en el ámbito de la Unión Europea, como el Fartet (*Aphanius iberus*, pequeño pececillo incluido en el Catálogo Nacional de Especies Amenazadas), los saladares y estepas salinas, diversos matorrales y los bosquetes de araar o ciprés de Cartagena (*Tetraclinis articulata* (Vahl) Masters).

Las áreas de mayor interés ecológico que rodean a la laguna son los saladares. Destacan por su extensión las Salinas y Arenales de San Pedro del Pinatar, localizadas al norte de la laguna. Al oeste y sur del Mar Menor, se encuentran los saladares de la Playa de la Hita, la Marina del Carmolí, Lo Poyo y Marchamalo-Amoladeras, que responden a un modelo de playa-barra arenosa-laguna (que a menudo está convertida en salinas), almarjal y estepa litoral. Entre ellos, tal vez Lo Poyo sea el ecosistema más completo (aunque ha sido muy alterado), con todos los elementos a falta de la estepa litoral, que aparece especialmente desarrollada en la Marina del Carmolí (Díaz del Río, 1993).

2.2.2. CARACTERÍSTICAS FISCOQUÍMICAS DE LOS SEDIMENTOS Y AGUAS DEL MAR MENOR

Como se comentó en el apartado del clima del Campo de Cartagena, las características climáticas e hidrológicas del sudeste de la Península Ibérica (la evaporación supera enormemente a la precipitación y a los aportes de agua a la laguna) provocan un fuerte déficit hídrico, esto, junto con la propia geomorfología del Mar Menor determinan que ésta se comporte como un área de concentración (salinidad entre 42-46, con un valor medio de 44.4, superior a la del Mar Mediterráneo), luego el Mar Menor es una laguna hipersalina (Pérez-Ruzafa et al., 2005).

La hidrodinámica del Mar Menor viene determinada principalmente por los vientos y por la circulación termohalina. Los intercambios de agua con el Mar Mediterráneo, principalmente a través del canal de El Estacio, se producen por diferencia en los niveles de agua (Arévalo, 1988). Así, se diferencian tres remolinos (en dirección norte-sur) en un modelo general de circulación que permite diferenciar tres zonas en el Mar Menor, de acuerdo a su salinidad: (1) la cuenca norte con la salinidad más baja (2) la cuenca sur con las aguas más salinas; y (3) la cuenca central con valores intermedios y que corresponde a la zona donde se mezclan las aguas de la laguna y el Mar Mediterráneo (Pérez-Ruzafa et al., 2005).

La temperatura del agua del Mar Menor es relativamente uniforme a lo largo de toda su superficie, con algunas pequeñas variaciones locales relacionadas con las zonas menos profundas. Aunque la cuenca sur tiene aguas más cálidas en verano y frías en invierno que las cuencas norte y central, las diferencias entre ellas son normalmente menores de 2 °C en cualquier época del año (Pérez-Ruzafa, 1996).

La concentración de sólidos en suspensión en las aguas del Mar Menor es muy variable, dependiendo de factores topográficos, biológicos y climáticos. Los valores se encuentran entre 2 mg L⁻¹ en fondos rocosos en situaciones de calma a 3.88 g L⁻¹ en aguas superficiales sometidas a la acción de las olas sobre fondos arenosos o fangosos (Pérez-Ruzafa et al., 2005).

De acuerdo a su composición granulométrica, los sedimentos del fondo del Mar Menor pueden dividirse en dos categorías principales, fangosos y arenosos, con algunas áreas rocosas (Pérez-Ruzafa, 1989). Los fondos fangosos, que cubren el área central de la laguna en su totalidad y las áreas menos profundas que tienen un hidrodinamismo menos acentuado, están cubiertos por una densa pradera del alga verde *Caulerpa prolifera* (Forsskal) Lamouroux o por parches de la fanerógama marina *Ruppia cirrosa* (Petagna) Grande. Los fondos arenosos, que poseen contenidos de arena superiores al 89 % y se localizan en los márgenes de la laguna y en las pequeñas bahías que rodean las islas, están poblados por pequeños parches de la fanerógama marina *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson (Pérez-Ruzafa et al., 2005).

El contenido en materia orgánica del sedimento es muy variable, desde 0.34 % en las áreas de arcillas rojizas compactadas hasta más de un 8.6 % en las zonas cubiertas por *Caulerpa prolifera*. De otoño a invierno se observa un incremento en el contenido de materia orgánica del sedimento, tanto en los fondos arenosos como en los fangosos, lo que se explica por la contribución del alga *Caulerpa prolifera* y la fanerógama *Cymodocea nodosa*, respectivamente (Pérez-Ruzafa et al., 2005).

La presencia de estas especies acuáticas parece ser el factor determinante de la naturaleza física y química del sedimento. Aunque los fondos arenosos normalmente no poseen una cubierta vegetal, la fanerógama *Cymodocea nodosa* está presente en ellos, indicando un contenido levemente mayor de fracción fina y de materia orgánica. En cambio, la presencia de tapetes de *Caulerpa prolifera* o de áreas mixtas de *Caulerpa prolifera*-*Cymodocea nodosa*, indica fondos fangosos con porcentajes muy elevados de materia orgánica, actuando como una òtrampaö que favorece la acumulación de partículas finas y de materia orgánica (Pérez-Ruzafa et al., 2005).

2.2.3. PRINCIPALES IMPACTOS SOBRE EL MAR MENOR

El Mar Menor ha sufrido a lo largo de su historia reciente un proceso de transformación debido a la influencia del ser humano. Desde principios de los años 70 del siglo XX, el aumento del turismo en la zona ha impulsado la construcción de nuevas playas, puertos y canales. La minería, el desarrollo urbanístico y los cambios en las prácticas agrícolas han provocado un aumento en la entrada de residuos a la laguna.

Muchas de estas actividades provocaron cambios medioambientales que han afectado a la biota de la propia laguna modificando su configuración (Pérez-Ruzafa et al., 2005).

Uno de los primeros impactos en la laguna debido a la actividad humana ha sido el aumento de la sedimentación, que ha pasado de 30 mm siglo⁻¹ a 30 cm siglo⁻¹ debido a la deforestación de las tierras circundantes durante los siglos XVI y XVII para darles un uso agrícola y de pastoreo, con la consiguiente disminución en el tamaño de la laguna. Los arrastres de estériles mineros hasta la segunda mitad del siglo XX, también han contribuido a la colmatación progresiva del Mar Menor (Pérez-Ruzafa et al., 1991; Díaz del Río, 1993). Así, pasó de tener un área superficial de 185 km² en 1868 a presentar en 1969 una extensión de 135 km², con una leve reducción desde entonces. Además, y como consecuencia de la colmatación de la laguna, la profundidad también ha ido disminuyendo (Lillo-Carpio, 1978; Pérez-Ruzafa et al., 1987).

En la década de 1970, la temperatura del agua en la laguna variaba estacionalmente entre 7.5 °C y 29 °C, la salinidad entre 48.5 y 53.4 y su tiempo de residencia era de 1.28 años (Pérez-Ruzafa et al., 1991; Díaz del Río, 1993). En 1972 se amplía el canal del Estacio para hacerlo navegable, pasando a ser el mayor canal de comunicación con el mar abierto (Pérez-Ruzafa et al., 1991, 2002). La apertura de este canal modificó el tiempo de residencia del agua (0.79 años) (Pérez-Ruzafa et al., 1991, 2002), provocando un descenso en la salinidad (entre 42 y 47) y cambios en la temperatura de las aguas con unos valores actuales entre 10 °C en invierno y 32 °C en verano (Pérez-Ruzafa et al., 1991, 2002), lo que ha permitido el acceso de nuevas especies colonizadoras afectando negativamente a las comunidades de peces presentes en la laguna (Pérez-Ruzafa et al., 2005), como se comentará más adelante.

Además de esta progresiva *mediterrización* del Mar Menor, con la pérdida de salinidad y amortiguación de las temperaturas, su degradación se está viendo acelerada por los vertidos desde las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), que liberan aguas negras procedentes de las poblaciones periféricas y de la contaminación por agroquímicos procedentes de las zonas agrícolas del Campo de Cartagena (Ruiz-Martínez, 2006).

El crecimiento urbanístico acelerado provoca carencias en los sistemas de saneamiento y depuración de los municipios costeros, principalmente en verano cuando aumenta drásticamente la población por el turismo. Durante los episodios de fuertes tormentas son comunes los vertidos de aguas residuales a la laguna desde depuradoras como la de las poblaciones de Los Alcázares y de Torre Pacheco a través de la Rambla del Albuñón, o la de El Algar y Los Urrutias por la Rambla del Miedo; desencadenando en varias ocasiones el cierre de playas y la muerte de peces con una gran repercusión social. Ante esta situación, el Mar Menor fue declarado zona sensible a la eutrofización en junio de 2001 bajo el amparo de la Directiva 91/271/CEE sobre vertidos de aguas residuales urbanas (Velasco et al., 2006).

A su vez, el turismo ha reclamado la creación de nuevas playas, y para ello es necesaria la extracción de arena, resaltando la realizada a finales de los ochenta en los fondos del interior de la laguna, con la consiguiente alteración de las comunidades acuáticas (Pérez-Ruzafa et al., 2005). Además, frecuentemente se realizan dragados de las zonas de baño y de los puertos deportivos, lo que podría suponer un efecto muy negativo sobre las comunidades sumergidas de la laguna, como por ejemplo el que parece que tiene planeado realizarse por parte de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia en el puerto de los Urrutias (El Faro de Cartagena, 14 de agosto de 2008, 7 de diciembre de 2008).

En cuanto a la agricultura en el Campo de Cartagena, ésta se basó en sistemas extensivos de cultivos de secano hasta 1979, año en el que empezó a transvasarse agua del río Tajo al río Segura a través del acueducto Tajo-Segura. A partir de ese momento la agricultura en la zona experimentó un cambio hacia una explotación intensiva, con mayores necesidades de agua y de fertilizantes (Pérez-Ruzafa et al., 2002). Este cambio ha provocado un aumento en el nivel freático, como consecuencia de la disminución en la sobreexplotación de las aguas subterráneas y de la adición de agua para el riego, lo que ha permitido que las ramblas, que hasta la fecha sólo permanecían inundadas durante los periodos de fuertes lluvias, ahora lo estén continuamente, transportando hacia el Mar Menor y sus humedales asociados los efluentes de las zonas agrícolas, que normalmente llevan elevadas cargas de agroquímicos y pesticidas (SACYR S. A., 1997, en Martínez-Fernández y Esteve, 2000, 2002; Pérez-Ruzafa et al., 2000, 2002; Pérez-Ruzafa y Aragón, 2002; Ruiz-Martínez, 2006). Aunque el flujo de agua de algunas de

las ramblas sea actualmente continuo, los mayores aportes se producen en los periodos de fuertes lluvias, que arrastran los excesos de fertilizantes, principalmente nitratos, de las zonas agrícolas (Jiménez-Cárceles, 2006; Velasco et al., 2006). Además, esta vía es la principal entrada de pesticidas a la cadena trófica (Pérez-Ruzafa et al., 2000). Esta situación produjo que el Campo de Cartagena fuera declarado *zona vulnerable* a la contaminación producida por nitratos utilizados en agricultura, según la Directiva 91/676/CEE sobre la protección de aguas frente a la contaminación por nitratos derivada de fuentes agrícolas por su incidencia sobre las aguas subterráneas (Brufao-Curiel, 2002).

Hasta la construcción del Transvase Tajo-Segura el Mar Menor tenía un carácter oligotrófico, donde el factor limitante para el crecimiento del plancton en la laguna era el nitrógeno (Pérez-Ruzafa et al., 2000, 2002). Hasta esa fecha, los únicos aportes de nitrógeno procedían de las escorrentías en los periodos de fuertes lluvias a través de las ramblas del Albuñón y de la Carrasquilla. En cambio, los niveles de fósforo en la laguna eran elevados debido al deficiente tratamiento de las aguas residuales urbanas. De hecho, las aguas residuales urbanas son normalmente la principal fuente de fósforo en muchas lagunas costeras del Mediterráneo (Vaulot y Frisoni, 1986) siendo la agricultura la principal fuente de nitrógeno. Actualmente la laguna tiene un carácter relativamente eutrófico, siendo el fósforo el factor limitante para el crecimiento del plancton, debido a la mayor efectividad en el tratamiento de las aguas residuales urbanas y al incremento de los aportes de nitrógeno desde la agricultura a través de las aguas superficiales y subterráneas (Jiménez-Cárceles, 2006). No obstante, diversos trabajos han mostrado elevadas concentraciones de fósforo en la Rambla del Miedo (Álvarez-Rogel et al., 2006, 2007; Jiménez-Cárceles y Álvarez-Rogel, 2008), sin embargo estos autores especifican que ese fósforo no alcanza la laguna, ya que queda retenido en las diferentes fracciones de los suelos de la Marina del Carmolí.

La reciente instalación de plantas desaladoras de aguas subterráneas en la comarca también contribuye a la entrada de nutrientes, ya que las salmueras se enriquecen en nutrientes durante el proceso de concentración de sales. La desalación de aguas subterráneas para uso agrícola se ha potenciado en los últimos años como solución a los cada vez más intensos periodos de sequía, llegando a haber en 2003 unas 35 plantas en la comarca (Martínez-Fernández y Esteve, 2002; Velasco et al., 2006).

Como consecuencia de los cambios que ha sufrido la laguna (moderación de la salinidad y de las temperaturas extremas del agua debido al ensanchamiento del canal del Estacio, aumento de la entrada de nutrientes tras la puesta en funcionamiento del acueducto Tajo-Segura, extracción de arena para la creación de playas, etc.) la distribución de las especies de macrófitas bentónicas ha cambiado. Históricamente, la principal macrófita era la fanerógama *Cymodocea nodosa*, con algunos retazos de *Posidonia oceanica*. A principios de los ochenta, el fondo estaba cubierto por una pradera mixta de *C. nodosa* y del alga verde *Caulerpa prolifera*. Actualmente, y como se ha comentado anteriormente, la mayoría del fondo de la laguna está cubierto por un tapete monoespecífico de *C. prolifera* (Pérez-Ruzafa et al., 1991, 2002, 2006; Lloret et al., 2005; Salas et al., 2005; Velasco et al., 2006). Así, *C. nodosa* se considera una especie amenazada en la Región de Murcia y se ha propuesto su protección con la categoría de vulnerable. La omnipresencia de *C. prolifera* ha derivado en una disminución de la pesca (Lloret et al., 2005), principalmente de especies de los géneros *Mugilidae* (mújol) y *Sparidae* (dorada, magre), y cambios en las comunidades planctónicas (Gilabert, 2001; Lloret et al., 2005; Pérez-Ruzafa et al., 2005, 2006), cuya máxima repercusión ha sido la introducción de dos especies de medusas alóctonas desde el Mediterráneo, *Rhizostoma pulmo* y *Cotylorhiza tuberculata*, cuya población aumenta enormemente todos los veranos provocando una gran alarma social. A mediados de verano de 1997 se estimó que la población total de medusas (*Rhizostoma pulmo*, *Cotylorhiza tuberculata* y la especie autóctona *Aurelia aurita*) era del orden de 40 millones de ejemplares (Pérez-Ruzafa et al., 2005). En 2001, según el Centro de Recursos Marinos del Mar Menor, se estimó que la población de medusas en el Mar Menor alcanzaba los 70 millones de ejemplares (El País, 24 de junio de 2002). El punto álgido de presencia de medusas fue en 2002, comenzando a remitir en 2005. En ese año los barcos pesqueros extrajeron 5000 toneladas de medusas, mientras que en 2008 se capturaron 87 toneladas (58 veces menos que en 2002). Esta disminución puede deberse al hecho de que la recogida sistemática de ejemplares adultos ha ido reduciendo la capacidad reproductiva de estas especies (La Verdad de Cartagena, 19 de agosto de 2008). Todos estos cambios también han afectado negativamente a varias especies de peces protegidos, como el fartet (*Aphanius iberus*) y el caballito de mar (*Hippocampus ramulosus*) (Lloret et al., 2005).

Por su importancia medioambiental, por el riesgo que supone para la población y por ser el eje de esta Tesis, el impacto de las actividades mineras se comentará a continuación de forma independiente.

2.2.3.1. Impacto de las actividades mineras

La Sierra Minera de Cartagena-La Unión ha mantenido durante 2500 años una importante actividad extractiva, hasta 1991, año en que cesaron definitivamente las actividades debido a la crisis económica y a los conflictos con los pueblos cercanos que se veían amenazados por la proximidad de las explotaciones a sus casas (Conesa et al., 2008). Los principales minerales extraídos fueron pirita (FeS_2), galena (PbS), blenda (ZnS), cerusita (PbCO_3), casiterita (ZnO_2) y óxidos de hierro (Martos-Miralles et al., 2001). Entre los compuestos que aparecen en la zona se podrían destacar los carbonatos (de plomo, zinc, cobre, calcio y magnesio), sulfuros (de hierro, zinc, plata, plomo, cobre, níquel, antimonio y arsénico), óxidos (de hierro, plomo, estaño, aluminio y manganeso), sulfatos (de plomo, zinc y calcio), silicatos (de hierro, aluminio, zinc y calcio) y el fosfato de calcio (Conesa, 2005).

Varios han sido los intentos de volver a reabrir las minas de la Sierra Minera; el último en el 2008 a cargo de la empresa Española del Zinc (La Verdad de Cartagena, 29 de abril de 2008), con la intención de explotar la cantera Sultana, a unos 500 metros del núcleo urbano de El Llano del Beal. Esta empresa está a la espera de los resultados de un estudio de viabilidad para la obtención de blenda de dicha cantera, que si fuese positivo podría implicar la reapertura de las explotaciones mineras en la zona. No obstante, estudios previos realizados por la empresa Portmán Golf parecen indicar la inviabilidad de dicha explotación (La Verdad de Cartagena, 29 de abril de 2008).

Esta actividad extractiva ha dado lugar a uno de los paisajes más modificados por la acción del hombre que existen en España (Victoria-Jumilla, 1983) (Fotografía 2.2). Las explotaciones comenzaron durante el periodo íbero, continuando con los fenicios, cartagineses, etc., alcanzando un máximo durante la dominación romana. Después de la caída del Imperio Romano la extracción disminuyó enormemente aunque mantuvo una actividad residual durante siglos. A mediados del siglo XIX la minería en la zona experimentó un nuevo apogeo, basándose en explotaciones subterráneas en

galerías. No obstante, la mayor actividad se produjo a mediados del siglo XX, gracias a las explotaciones a cielo abierto y a las nuevas técnicas de procesamiento del material empleadas por la multinacional Peñarroya España S. A. (Conesa et al., 2008). En este último periodo de 50 años (de 1940 a 1990), un tercio del total de reservas de la zona fueron extraídas (Manteca y Ovejero, 1992; Manteca y Berrocal, 1997), cantidad equivalente a la extraída durante los 2000 años precedentes de actividad minera. Así, durante la segunda mitad del siglo XX, la minería a cielo abierto provocó un impacto más intenso sobre el medio que cientos de años de minería subterránea y afectó a una mayor superficie de terrenos, por la necesidad de almacenar los cada vez mayores volúmenes de residuos (Jiménez-Cárceles, 2006). Durante el proceso del lavado del mineral el principal tipo de residuo producido eran los lodos, que tradicionalmente se vertían a los cauces de las ramblas que drenan la Sierra, con el consiguiente transporte y deposición en el Mar Menor. Para evitar este impacto negativo, en 1955 las autoridades prohibieron a las empresas mineras el vertido de residuos al cauce de las ramblas; a partir de ese momento se construyeron balsas o pantanos donde se almacenaban los lodos procedentes de los lavaderos. Sin embargo, actualmente todavía existen 89 pantanos en la zona (Robles-Arenas et al., 2006) (Fotografía 2.3), la mayoría de los cuales no se han sometido a ningún tipo de restauración y que, debido a la acción del viento y de las lluvias torrenciales, continúan erosionándose, vertiendo residuos a las ramblas, los cuales son transportados y depositados en el Mar Menor (Marín-Guirao et al., 2005a).

Numerosos estudios llevados a cabo en los últimos años han puesto de manifiesto las elevadas concentraciones de metales pesados presentes en los pantanos de la Sierra Minera. Conesa (2005) y Conesa et al. (2006) encontraron niveles muy elevados de Pb total (8990 mg kg^{-1}), Zn total (15000 mg kg^{-1}) y Cu total (560 mg kg^{-1}), al igual que niveles altos de estos metales en forma soluble, y acumulados en planta, lo que da un indicio del riesgo de bioacumulación que existe en la zona. En un completo estudio de Robles-Arenas et al. (2006) se determinaron los niveles de varios metales pesados en algunos pantanos de la Sierra Minera, encontrando valores especialmente elevados de Fe, Mn, Pb y Zn. En este mismo trabajo se determinaron los niveles en los residuos depositados a lo largo de la Rambla del Beal, encontrándose concentraciones medias de Pb y Zn total de 39000 mg kg^{-1} y 2000 mg kg^{-1} , respectivamente. Otro autor, García (2004), encontró concentraciones medias de 4000 mg kg^{-1} para Pb total, 4600

mg kg⁻¹ para Zn total, 4.5 mg kg⁻¹ para Cd total y 50 mg kg⁻¹ para Cu total, en los residuos presentes en la Rambla de Ponce y del Beal.



Fotografía 2.2. Imagen del complejo minero Cabezal Rajao en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión.
Fuente: www.ayto-launion.com.



Fotografía 2.3. Imagen del pantano Brunita en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión.

Así mismo, numerosos autores han determinado las concentraciones de metales pesados en los sedimentos del Mar Menor. Estos estudios han puesto de manifiesto el alto grado de contaminación metálica que persiste desde hace 35 años en los sedimentos de la laguna, principalmente en la cubeta sur, donde descargan las ramblas que drenan el

área minera (Simonneau, 1973; De León et al., 1982; Auernheimer et al., 1984, 1996; Rodríguez-Puente et al., 2001; Marín-Guirao et al., 2005a, 2005b, 2005c). Simonneau (1973) estimó en 25 millones de toneladas la cantidad de residuos mineros presentes en la laguna. El agua ácida de escorrentía de las ramblas (pH entre 2 y 4), al ponerse en contacto con el agua de la laguna (pH > 8), provoca que una parte de los metales en disolución precipiten. Una segunda redistribución de metales hacia la zona media de la laguna se produce durante el transporte por las corrientes de coloides y partículas en suspensión (García, 2004). Marín-Guirao (2007) ya observó este fenómeno para los residuos mineros transportados por la Rambla del Beal. Este autor encontró un pH de 4.1 para el agua de escorrentía de esta rambla, con un alto contenido de sólidos en suspensión (4901 mg L^{-1}) y una gran concentración de Zn, Pb, Cu y Cd, sobre todo en estado particulado. Los metales pesados también han ido a parar a los saladares que circundan la laguna en su zona sur (saladar de la Marina del Carmolí y saladar de Lo Poyo); este aspecto será detallado en el siguiente capítulo.

La presencia de metales en los sedimentos de la laguna ha afectado a los organismos que viven en ella (Conesa y Jiménez-Cárceles, 2007). Marín-Guirao et al. (2005a, 2005c) estudiaron la acumulación de Zn, Pb y Cd en diferentes partes (raíz, tallo y hojas) de la macrófita *Cymodocea nodosa*, y en el biofilm presente sobre sus hojas. Este autor encontró que los metales se acumularon en los diferentes tejidos de la macrófita, obteniendo los valores más elevados en el biofilm (3900 mg kg^{-1} de Zn, 1500 mg kg^{-1} Pb). Estos resultados reflejan la biodisponibilidad de los metales a los organismos de la laguna (Conesa y Jiménez-Cárceles, 2007).

También existen datos sobre la acumulación de metales pesados en los animales acuáticos presentes en la laguna. En dos estudios llevados a cabo por Auernheimer et al. (1984, 1996) se encontró que los niveles de Pb, Zn, Fe y Mn en las conchas de dos moluscos bivalvos presentes en la laguna (*Cerastoderma glaucum* y *Venerupis aurea*) eran mayores en la cubeta sur, principalmente en la desembocadura de la Rambla del Beal. Rodríguez-Puente et al. (2001) determinaron los niveles de metales pesados y As en una especie de bivalvo (*Pinna nobilis*) y en dos especies de gasterópodos (*Hexaplex trunculus* y *Thais haemastoma*). La acumulación de Cd, Pb y Zn en el bivalvo fue superior en la zona sur de la laguna. En los gasterópodos no había ninguna estación de muestreo en la zona sur de la laguna, aún así los valores de Zn, Cu y As fueron bastante

elevados. Marín-Guirao (2007) determinó los niveles de metales pesados (Zn, Pb, Cd y Cu) en numerosas especies de invertebrados (incluidas las de los anteriores estudios) y de peces recolectados en la desembocadura de la Rambla del Beal. En algunos casos, los niveles fueron muy elevados y, para varias de las especies analizadas, tanto peces como invertebrados, se superaron los límites legales (Marín-Guirao, 2007).

Con el objetivo de garantizar un desarrollo sostenible de la laguna del Mar Menor y su entorno, el Ministerio de Medio Ambiente creó en 2007 la *Comisión del Mar Menor*, un grupo de trabajo constituido por más de 50 representantes de las administraciones públicas, en sus diferentes niveles (estatal, regional y local), las universidades y los centros de investigación, las organizaciones empresariales, turísticas, agrarias y pesqueras, las asociaciones de vecinos, las organizaciones ecologistas a nivel internacional, nacional y regional, y los representantes de la Unión Europea y del Secretariado Ramsar, entre otros, para encontrar soluciones y acordar compromisos de acción. El objetivo del *Plan de Acción del Mar Menor*, como así se ha denominado, es conseguir un desarrollo sostenible de la zona, tomando medidas efectivas para su conservación, y para la recuperación de la biodiversidad y de las zonas degradadas, sin mermar la capacidad económica de la zona. Este proyecto parece muy ambicioso, aunque en este punto es aconsejable recordar que existen precedentes claros liderados por el Ministerio de Medio Ambiente, como en la Albufera de Valencia o con el Plan Integral del Delta del Ebro. En la Región de Murcia el Convenio existente entre el Ministerio de Medio Ambiente, la Comunidad Autónoma y el Ayuntamiento de La Unión para la regeneración de la Bahía de Portmán, es un ejemplo a tener en cuenta (La Verdad de Cartagena, 15 de febrero de 2008).

Además, desde 2005 viene trabajando la Fundación Cluster (www.fundacioncluster.es), una entidad pública dependiente de la Consejería de Desarrollo sostenible y Ordenación del Territorio de la Región de Murcia, cuyos principales objetivos son la conservación y protección del Mar Menor y su área de influencia.

2.3. JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS Y OBJETIVOS GENERALES

Como ya se ha indicado, el Mar Menor y su entorno reciben importantes impactos ambientales desde hace décadas. Entre los sistemas que más deterioro han

sufrido se encuentran los saladares que bordean la laguna, hoy reducidos a unos cuantos enclaves rodeados, casi siempre, por áreas urbanas en expansión. Además, estos saladares se han visto afectados por diversos impactos, entre ellos las antiguas actividades mineras en la Sierra de Cartagena-La Unión.

Aunque la presencia en la zona de residuos mineros con elevado contenido en metales pesados se conoce desde hace décadas, se cuenta con pocos datos básicos sobre la acumulación de dichos metales en las plantas que se desarrollan en ellos. Tampoco se han llevado a cabo estudios para intentar valorar qué papel puede desempeñar la vegetación sobre la distribución y disponibilidad de los metales pesados y el As en los suelos de las zonas contaminadas, ni se han ensayado hasta la fecha los posibles efectos del pH y las condiciones de hidromorfía sobre la dinámica de dichos elementos. Todos estos aspectos son de gran importancia si se pretenden valorar los riesgos debido a la presencia de los residuos mineros y establecer algunas directrices de cara a su minimización.

El grupo de Investigación de Agroquímica, Tecnología y Manejo de Suelos y Sustratos de la ETSIA de la Universidad Politécnica de Cartagena (www.upct.es/~dcta/edafologia), con la colaboración de miembros del Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología de la Universidad de Murcia, llevan trabajando desde el año 2000 sobre temas específicos de contaminación en saladares del entorno del Mar Menor a través de diversos proyectos financiados con convocatorias de los Gobiernos Central y Autonómico. En concreto, esta Tesis Doctoral se ha realizado en base al proyecto financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología titulado "Evaluación de los riesgos asociados a la presencia de residuos mineros en saladares costeros del Mar Menor: procesos de movilización de metales en los suelos y bioacumulación en plantas y moluscos" (CGL2004-05807) que se desarrolló entre los años 2005 a 2007, y de ella han derivado diversas comunicaciones a congresos científicos y una publicación en revista ISI (María-Cervantes, A., Jiménez-Cárceles, F. J., Álvarez-Rogel, J. 2009. As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn Contents in Sediments and Mollusks (*Hexaplex trunculus* and *Tapes decussatus*) from Coastal Zones of a Mediterranean Lagoon (Mar Menor, SE Spain) Affected by Mining Wastes. *Water, Air, and Soil Pollution*: DOI 10.1007/s11270-008-9913-7), estando otras actualmente en preparación.

Partiendo de que en los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo existen residuos mineros y que los metales pesados y el arsénico existentes pueden ser absorbidos por los organismos, lo que podría comportar riesgos de toxicidad si acabasen pasando a la cadena trófica, los objetivos generales de esta investigación fueron los siguientes:

1. Evaluar el grado actual de contaminación metálica en los suelos de los saladares de Lo Poyo y la Marina del Carmolí.
2. Establecer qué especies de plantas de estos saladares acumulan, y en qué cantidad, metales pesados y As, así como su translocación entre los diferentes tejidos, con el fin de evaluar su uso potencial en programas de fitorremediación y revegetación de ambos saladares.
3. Estimar, en condiciones de campo, el efecto de la rizosfera sobre la distribución y disponibilidad de esos elementos en los suelos de ambos parajes.
4. Valorar los riesgos de toxicidad para la población y la fauna como consecuencia de la acumulación de estos elementos tóxicos en las partes aéreas de la vegetación.
5. Evaluar el grado actual de contaminación metálica de los sedimentos costeros de la laguna del Mar Menor entre los saladares del Carmolí y Lo Poyo; así como la acumulación en dos especies de moluscos (*Hexaplex trunculus* y *Tapes decussatus*) que la gente captura para su consumo.
6. Evaluar el riesgo de toxicidad para la población asociado al consumo de estas especies de moluscos marinos
7. Determinar la influencia del pH, el régimen de inundación y la rizosfera sobre la movilización de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe en residuos mineros procedentes de los dos saladares objeto de estudio.

8. Establecer unas posibles recomendaciones de uso para minimizar en la medida de lo posible los riesgos de toxicidad y de transferencia de metales pesados y As a la cadena trófica en los dos parajes.

2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 2

Alías, L. J., Ortiz, R. 1977a. Aridisoles del Campo de Cartagena (Murcia) I. Camborthids: características generales y mineralógicas. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 36: 193-205.

Alías, L. J., Ortiz, R. 1977b. Aridisoles del Campo de Cartagena (Murcia) II. Calciorthids: características generales y mineralógicas. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 36: 207-231.

Alías, L. J., Ortiz, R. 1977c. Aridisoles del Campo de Cartagena (Murcia). III. Paleorthids: características generales y mineralógicas. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 36: 329-339.

Alías, L. J., Ortiz, R., Albaladejo, J. 1977d. Aridisoles del Campo de Cartagena (Murcia). IV. Argids: características generales y mineralógicas. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 36: 1047-1060.

Alías, L. J., Ortiz, R. 1977e. Entisoles del Campo de Cartagena (Murcia). Características generales y mineralógicas. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 36.

Alías, L. J. y colaboradores. 1986-1997. Mapas de suelos y Memorias. Escala 1:100000. Diversas Hojas del MTN. Proyecto LUCDEME. ICONA-Universidad de Murcia.

Álvarez-Rogel, J. 1997. Relaciones suelo-vegetación en saladares del sureste de España. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia (Murcia, España). 455 pp.

Álvarez-Rogel, J., Ortiz, R., Vela de Oro, N., Alcaraz, F. 2001. The application of the FAO and US Soil Taxonomy systems to saline soils in relation to halophytic vegetation in SE Spain. *Catena*, 45: 73-84.

Álvarez-Rogel, J., Jiménez-Cárceles, F. J., Egea-Nicolás, C. 2006. Phosphorus and nitrogen content in the water of a coastal wetland in the Mar Menor lagoon (SE Spain): relationships with effluents from urban and agricultural areas. *Water, Air, and Soil Pollution*, 173: 21-38.

Álvarez-Rogel, J., Jiménez-Cárceles, F. J., Egea-Nicolás, C. 2007. Phosphorus retention in a coastal salt marsh in SE Spain. *The Science of the Total Environment*, 378: 71-74.

Arévalo, L. 1988. El Mar Menor como sistema forzado por el Mediterráneo. Control hidráulico y agentes fuerza. *Boletín del Instituto Español de Oceanografía*, 5: 63-96.

Arnaldos, R. 2001. Estudio de la salinidad de los suelos del Sector Centrorienta del Campo de Cartagena (Murcia). Tesis de Licenciatura. Universidad de Murcia (Murcia, España). 250 pp.

Auernheimer, C., Llavador, F., Pina, J. A. 1984. Chemical minority elements in bivalve shells. A natural model (Mar Menor, Spain). *Archives Des Sciences*, Genève, 37: 317-331.

Auernheimer, C., Chinchón, S., Pina, J. A. 1996. Lead pollution in bivalve shells. Mar Menor, Spain. *Archives Des Sciences*, Genève, 49: 87-98.

Brufao-Curiel, P. 2002. Normativa internacional y europea aplicable a la conservación de los humedales. En: Conflictos entre el desarrollo de las aguas subterráneas y la conservación de los humedales: litoral mediterráneo. Fundación Marcelino Botín y Ediciones Mundi-Prensa. Madrid (España), pp. 3-19.

C.A.R.M. (Comunidad Autónoma de la Región de Murcia). 2003. Programa de gestión integrada del litoral del Mar Menor y su zona de influencia. Documento técnico de la Consejería de Industria y Medio Ambiente.

C.A.R.M. (Comunidad Autónoma de la Región de Murcia). 2005. Plan de Ordenación de los Recursos Naturales de los Espacios Abiertos e Islas del Mar Menor y Cabezo Gordo. Consejería de Industria y Medio Ambiente. Dirección General del Medio Natural.

Conesa-García, C. 1990. El Campo de Cartagena. Clima e hidrología de un medio semiárido. Editan Universidad de Murcia, Ayuntamiento de Cartagena y Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena. Murcia (España). 450 pp.

Conesa, H. M. 2005. Restauración/estabilización de suelos contaminados por metales pesados como consecuencia de actividades mineras en la zona de Cartagena y La Unión. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, España). 398 pp.

Conesa, H. M., Faz, A., Arnaldos, R. 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Unión mining district (SE Spain). *The Science of the Total Environment*, 366: 1-11.

Conesa, H. M., Jiménez-Cárceles, F. J. 2007. The Mar Menor lagoon (SE Spain): a singular natural ecosystem threatened by human activities. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 839-849.

Conesa, H. M., Schulin, R., Nowack, B. 2008. Mining landscape: A cultural tourist opportunity or an environmental problem? The study case of the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Ecological Economics*, 64: 690-700.

De Leon, A. R., Guerrero, J., Faraco, F. 1982. Evolution of the pollution of the coastal lagoon of Mar Menor. *VI Journées Étud. Pollutions*. C.I.E.S.M. Cannes (France), pp. 355-358.

Delgado-Iniesta, M. J., Ortiz Silla, R., Fernández Tapia, M. T. 2001. Caracterización y génesis de Phaeozems desarrollados a partir de rocas volcánicas en ambiente mediterráneo semiárido. *Edafología*, 8: 1-8.

Díaz del Río, V. 1993. Estudio Geoambiental del Mar Menor. Monografías del Instituto Español de Oceanografía. Edita Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid (España). 223 pp.

El Faro de Cartagena, 2008. *Anse se opone a que se drague el entorno del puerto de Los Urrutias*. Jueves, 14 de agosto de 2008.

El Faro de Cartagena, 2008. *Puertos informa de que el dragado de Los Urrutias se demorará otro año más*. Domingo, 7 de diciembre de 2008.

El País, 2002. El Mar Menor sufre una invasión de medusas por el vertido de fertilizantes. Lunes, 24 de junio de 2002.

García, C. 2004. Impacto y riesgo medioambiental en los residuos minerometalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, España). 424 pp.

Gilabert, J. 2001. Seasonal plankton dynamics in a Mediterranean hypersaline coastal lagoon: the Mar Menor. *Journal of Plankton Research*, 23: 207-217.

Jiménez-Cárceles, F. J. 2006. Papel de los suelos de los humedales del entorno del Mar Menor en la reducción de impactos ambientales causados por aguas eutrofizadas y residuos mineros: el caso de la Marina del Carmolí. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, España). 261 pp.

Jiménez-Cárceles, F. J., Álvarez-Rogel, J. 2008. Phosphorus fractionation and distribution in salt marsh soils affected by mine wastes and eutrophicated water: A case study in SE Spain. *Geoderma*, 144: 299-309.

Kjerfve, B. 1994. Coastal lagoon processes. En: Kjerfve, B. (Ed.), *Coastal Lagoon Processes*. Elsevier Oceanography Series 60. Amsterdam (The Netherlands), pp. 1-8.

La Verdad de Cartagena, 2008. *Defensa tendrá que devolver a sus dueños terrenos expropiados para hacer un aeródromo en el Carmolí*. Viernes, 15 de febrero de 2008.

La Verdad de Cartagena, 2008. *Los vecinos de El Llano del Beal no quieren que se reabran las minas de La Unión*. Martes, 29 de abril de 2008.

La Verdad de Cartagena, 2008. *La plaga de medusas que azotó el Mar Menor desaparece seis años después*. Martes, 19 de agosto de 2008.

Lillo-Carpio, M. J. 1978-1979. Geomorfología litoral del Mar Menor. Papeles del Departamento de Geografía, 8: 9-48.

Lloret, J. Marin, A., Marin-Guirao, L., Velasco, J. 2005. Changes in macrophytes distribution in a hypersaline coastal lagoon associated with the development of intensively irrigated agriculture. *Ocean and Coastal Management*, 48: 828-842.

Manteca, J. I., Ovejero, G. 1992. Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de la Unión-Cartagena, Bética oriental. En: *Recursos minerales de España*. C. S. I. C., Col. Textos Universitarios, nº 15, 1085-1101.

Manteca, J. I., Berrocal, M.C. 1997. Sobre la creación de un parque geominero y arqueoindustrial en La Unión (Murcia) como medida de protección y puesta en valor del patrimonio histórico-minero. *II Congreso Empresarial C.O.E.C. (Confederación Comarcal de Organizaciones Empresariales de Cartagena): Desarrollo Turístico-Económico de la comarca de Cartagena*. Cartagena (Murcia, España), pp. 181-199.

Marín-Guirao, L., César, A., Marín, A., Vita, R. 2005a. Assessment of sediment metal contamination in the Mar Menor coastal lagoon (SE Spain): metal distribution, toxicity, bioaccumulation and benthic community structure. *Ciencias Marinas*, 31: 413-428.

Marín-Guirao, L., César, A., Marín, A., Lloret, J., Vita, R. 2005b. Establishing the ecological quality status of soft-bottom mining-impacted coastal water bodies in the scope of the Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 374-387.

Marín-Guirao, L., Marín, A., Lloret, J., Martínez-López, E., García-Fernández, A. J. 2005c. Effects of mining wastes on a seagrass ecosystem: metal accumulation and bioavailability, seagrass dynamics and associated community structure. *Marine Environmental Research*, 60: 317-337.

Marín-Guirao, L. 2007. Aproximación ecotoxicológica a la contaminación por metales pesados en la laguna costera del Mar Menor. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia (Murcia, España). 212 pp.

Martínez-Fernández, J., Esteve, M. A. 2000. Estimación de la entrada de nutrientes de origen agrícola en el Mar Menor mediante un modelo dinámico. Publicaciones Universidad de Alicante. Mediterránea. Serie de Estudios Biológicos 17. 70 pp.

Martínez-Fernández, J., Esteve, M. A. 2002. El papel de las aguas subterráneas en la exportación de nutrientes de origen agrícola hacia la laguna del Mar Menor. En: *Conflictos entre el desarrollo de las aguas subterráneas y la conservación de los humedales: litoral mediterráneo*. Fundación Marcelino Botín y Ediciones Mundi-Prensa. Madrid (España), pp. 191-213.

Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M. L. 2008. Arsenic content in plants growing on heavy metal contaminated soils. *2nd international congress of Arsenic in the environment: arsenic from nature to humans*. Book of Abstracts. Valencia (Spain), pp. 323-324.

Martos-Miralles, P., Sansano-Sánchez, A., Baños-Páez, P., Navarro-Cano, J. A., Méndez-Pérez, T. 2001. Medio Ambiente y Empleo en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Edita Fundación Sierra Minera. La Unión (Murcia). 256 pp.

Ortiz, R. 1975. Mineralogía y génesis de los suelos del Campo de Cartagena. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (Andalucía, España). 261 pp.

Pérez-Ruzafa, A., Marcos, C., Pérez-Ruzafa, I. M., Ros, J. D. 1987. Evolución de las características ambientales y de los poblamientos del Mar Menor (Murcia, SE España). Universidad de Murcia. *Anales de biología*, 12: 53-65.

Pérez-Ruzafa, A. 1989. Estudio ecológico y bionómico de los poblamientos bentónicos del Mar Menor (Murcia, SE de España). Tesis Doctoral. Universidad de Murcia (Murcia, España). 751 pp.

Pérez-Ruzafa, A., Marcos-Diego, C., Ros, D. 1991. Environmental and biological changes related to recent human activities in the Mar Menor (SE of Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 23: 747-751.

Pérez-Ruzafa, A. 1996. Les lagunes méditerranéennes, The Mar Menor, Spain. En: Morillo, C., González, J. L. (Eds.), *Management of Mediterranean Wetlands*. Ministerio de Medio Ambiente. Madrid (España), 133 pp.

Pérez-Ruzafa, A., Navarro, S., Barba, A., Marcos, C., Cámara, M. A., Salas, F. y Gutiérrez, J. M. 2000. Presence of pesticides throughout trophic compartments of the food web in the Mar Menor lagoon (SE Spain). *Marine Pollution Bulletin* 40, 140-151.

Pérez-Ruzafa, A., Gilabert, J., Gutiérrez, J. M., Fernández, A. I., Marcos, C., Sabah, S. 2002. Evidence of a planktonic food web response to changes in nutrient input dynamics in the Mar Menor coastal lagoon, Spain. *Hidrobiología*, 475/476: 359-369.

Pérez-Ruzafa, A., Aragón, R. 2002. Implicaciones de la gestión y el uso de las aguas subterráneas en el funcionamiento de la red trófica de una laguna costera. En: Conflictos entre el desarrollo de las aguas subterráneas y la conservación de los humedales: litoral mediterráneo. Fundación Marcelino Botín y Ediciones Mundi-Prensa. Madrid (España), pp. 215-245.

Pérez-Ruzafa, A., Marcos-Diego, C., Gilabert, J. 2005. The Ecology of the Mar Menor coastal lagoon: a fast changing ecosystem under human pressure. En: Ethem-Göneng, I., Wolflin, J. P. (Eds.), *Coastal Lagoons. Ecosystem Processes and Modelling*

for Sustainable Use and Development. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 392-422.

Pérez-Ruzafa, A., García-Charton, J. A., Barcala, E., Marcos, C. 2006. Changes in benthic fish assemblages as a consequence of coastal works in a coastal lagoon: the Mar Menor (Spain, Western Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*, 53: 107-120.

Robles-Arenas, V. M., Rodríguez, R., García, C., Manteca, J. I., Candela, L. 2006. Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena-La Unión (SE Spain) case study. *Environmental Geology*, 18: 47-64.

Rodríguez-Estrella, T. 1995. Funcionamiento hidrogeológico del Campo de Cartagena. *Hidrogeología*, 11: 21-38.

Rodríguez-Puente, C., Guerrero, J., García, I. M., Jornet, A. 2001. Estudio piloto sobre niveles y efectos del tributilo de estaño (TBT) y metales pesados en el Mar Menor. Instituto Español de Oceanografía. Informe Interno de la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia. Murcia (España). 32 pp.

Ruiz-Martínez, M. M. 2006. Bioacumulación de nutrientes en *Phragmites australis* en la Rambla del Albuñón. Elemento de gestión para la reducción de la contaminación del Mar Menor. Tesis de Licenciatura. Universidad de Murcia (Murcia, España). 77 pp.

SACYR S.A. 1997. Análisis y caudales de los drenajes y ramblas del Campo de Cartagena. *Documento técnico Confederación Hidrográfica del Segura*. Murcia (España), 21 pp.

Salas, F., Marcos, C. Pérez-Ruzafa, A., Marques, J. C. 2005. Application of the exergy index as ecological indicator of organically enrichment areas in the Mar Menor lagoon (south-eastern Spain). *Energy*, 30: 2505-2522.

Simonneau, J. 1973. Mar Menor: Evolution Sédimentologique et Géochimique récente du remplissage. Doctoral Thesis. Université Paul Sebatier de Toulouse (Toulouse, France). 172 pp.

Soil Survey Staff. 2003. Keys to Soil Taxonomy. Ninth Edition. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Washington DC (EEUU). 332 pp.

Vaulot, D., Frisoni, G. F. 1986. Phytoplanktonic productivity and nutrients in five Mediterranean lagoons. *Oceanologica Acta*, 9: 57-63.

Velasco, J., Lloret, L., Millán, A., Barahona, J., Abellán, P., Sánchez-Fernández, D. 2006. Nutrient and particulate inputs into the Mar Menor lagoon (SE SPAIN) from an intensive agricultural watershed. *Water, Air, and Soil Pollution*, 176: 37-56.

Victoria-Jumilla, F. 1983. Contaminación y degradación del Mar Menor. Cuadernos populares 6, Serie ecológica. *Consejería de Cultura y Educación de la Región de Murcia*. Murcia (España), 25 pp.

Vidal-Abarca, M.R., Esteve, M.A., Suárez, M.L. 2003. Los humedales de la Región de Murcia: claves para su interpretación. Editan Instituto de Ciencias Sociales y Ambientales (ICSA) y Dirección General del Medio Natural. *Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia*. Murcia (España), 137 pp.

WRB (World Reference Base for Soil Resources). 2006. World Soil Resources Reports, volume 103. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome (Italy).

CAPÍTULO 3

HUMEDALES OBJETO DE ESTUDIO: EL SALADAR DE LA MARINA DEL CARMOLÍ Y EL SALADAR DE LO POYO

3.1. EL SALADAR DE LA MARINA DEL CARMOLÍ

3.1.1. LOCALIZACIÓN

El saladar de la Marina del Carmolí (30 690000E, 4175000N; 37° 42′ 02″N, 0° 51′ 7″W) se encuentra a orillas del Mar Menor en el término municipal de Cartagena, entre las poblaciones de Los Alcázares (al norte) y Los Urrutias (al sur) (Figura 3.1).



Figura 3.1. Localización del saladar de la Marina del Carmolí, a orillas del Mar Menor.

Su superficie es de 3.2 km² (318.6 hectáreas) (C.A.R.M., 2005), con una longitud de unos 2.9 km en dirección norte-sur y una anchura máxima de 1.7 km. Está

delimitado por la Rambla del Albujón (norte), la urbanización del Carmolí y áreas agrícolas adyacentes (sur), el Mar Menor (este) y la autopista AP-7 (oeste) (Figura 3.2). En paralelo a la línea de costa el saladar está atravesado por la carretera local F-34, quedando dividido en dos partes. La más pequeña corresponde a una franja arenosa costera que presenta almarjales y varias charcas someras, algunas de las cuales permanecen con agua durante todo el año.

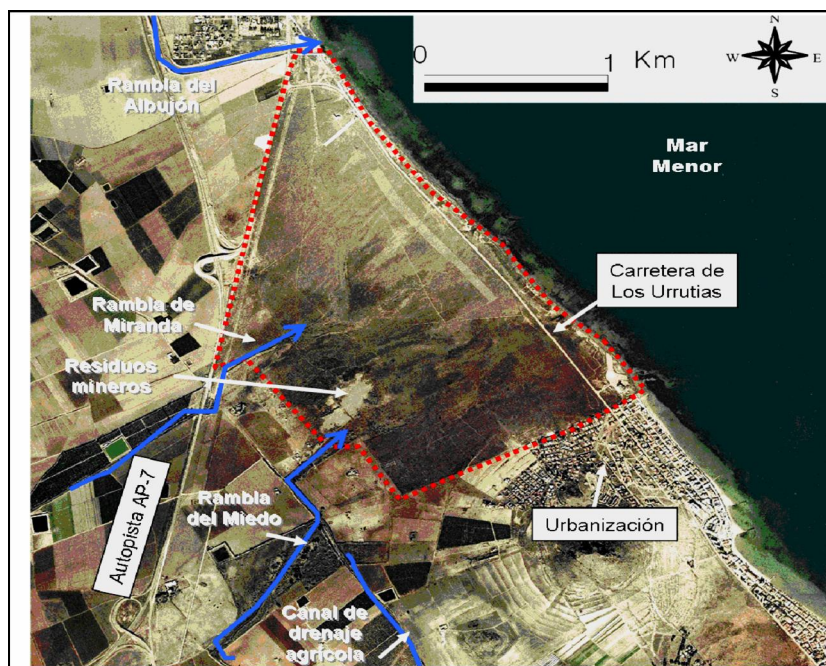


Figura 3.2. Imagen aérea del saladar de la Marina del Carmolí. Las líneas azules indican la posición de los cursos de agua. La línea roja discontinua indica los límites del saladar.

En el año 2000 la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia realizó un inventario regional de humedales (Vidal-Abarca et al., 2003). En él se cataloga a los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo, el cual se describirá posteriormente, como criptohumedales, que son aquellos humedales en los que la lámina de agua superficial no existe, o presenta una extensión muy reducida o de carácter temporal, si bien el nivel freático siempre queda lo suficientemente próximo a la superficie del suelo como para permitir la presencia de un substrato saturado en agua que generalmente es rico en sales, como en el presente caso, y el desarrollo de una comunidad de plantas freatófilas.

3.1.2. VEGETACIÓN, FAUNA Y SUELOS

De acuerdo a Carreño et al. (2007) en la Marina del Carmolí se distinguen las unidades de vegetación sobre los suelos arenosos de playas y dunas, la estepa salina, el saladar y el carrizal. Esta clasificación se hace en función del hábitat mayoritario, de acuerdo a la Directiva Hábitat (92/43/CEE), aunque en todas las unidades aparecen pequeñas manchas de éstos y otros hábitats (Pardo et al., 2006).

De acuerdo a la Directiva Hábitat (92/43/CEE), y siguiendo la clasificación realizada por Pardo et al. (2006), primero se presenta la unidad de vegetación sobre los suelos arenosos, formada por los hábitats 1210 òVegetación anual sobre desechos marinos acumuladosö, que corresponde a una franja de herbazales asentados en la primera línea de costa con las especies *Cakile maritima* y *Salsola kali subsp. Kali*, y más al interior por el hábitat 2210 òDunas fijas de litoral del *Crucianellion maritimae*ö, con especies como *Crucianella maritima*, *Sporobolus pungens* y *Elymus farctus*. Tras las zonas arenosas, y hacia el interior, aparece la unidad estepa salina, compuesta en un 95 % por el hábitat 1510 òEstepas salinas mediterráneas (*Limonietalia*)ö donde aparecen los albardinales (*Lygeum spartum*), pastizales que crecen en verano en áreas de saladar y comunidades de *Limonium* sp. En el otro 5 % está presente el hábitat 1430 òMatorrales halo-nitrófilos (*Pegano-Salsoletea*), con las especies *Atriplex halimus*, *Suaeda vera* y *Lycium intricatum*, y el hábitat 92D0 òGalerías y matorrales ribereños termomediterráneos (*Nerio-Tamaricetea* y *Securinegion tinctoriae*)ö, tarayales propios de saladares (*Tamarix* sp.). En la unidad saladar (las zonas más salinas) predomina el hábitat 1420 òMatorrales halófitos mediterráneos y termoatlánticos (*Sarcocornetea fruticosi*)ö, formado por el almarjal, matorral bajo de zonas salinas donde aparecen las especies *Sarcocornia fruticosa*, *Arthrocnemum macrostachyum*, *Halimione portulacoides* y *Limonium cossonianum*. Como comentan Pardo et al. (2006), también aparecen pequeñas manchas de juncuales (*Juncus maritimus* y *Scirpus holoschoenus*) y pastizales englobados en el hábitat 1410 òPastizales salinos mediterráneos (*Juncetalia maritimi*)ö. La unidad carrizal (*Phragmites australis*) aparece en la Marina del Carmolí en las ramblas y zonas adyacentes, ocupando casi la totalidad de su superficie (Jiménez-Cárceles, 2006a). Hay que puntualizar que el carrizal no está mencionado en la Directiva Hábitat. El resto de hábitats son de Interés Comunitario, excepto el hábitat 1510 òEstepas salinas mediterráneas (*Limonietalia*)ö, que es de Interés Prioritario.

En la Marina del Carmolí también existen áreas sin vegetación, correspondiendo a zonas cubiertas de estériles mineros en la zona en la que la Rambla del Miedo penetra en el humedal. No obstante, en los últimos años estas áreas están siendo colonizadas por *P. australis* principalmente (Fotografía 3.1). Además, existen zonas deprimidas de suelo desnudo cercanas al mar, que se encuentran inundadas la mayor parte del año (Jiménez-Cárceles, 2006a).



Fotografía 3.1. Imagen de la Rambla de Miedo desembocando en la Marina del Carmolí. Se observa la presencia de residuos mineros en áreas sin vegetación (1) u ocupadas parcialmente por carrizos (2) y taráis (3).

Entre la fauna, destaca la presencia de numerosas aves incluidas en la Directiva de Aves 79/409/CEE, como el cormorán grande (*Phalacrocorax carbo*), garceta común (*Egretta garzetta*), cerceta pardilla (*Marmaronetta angustirostris*), cigüeñuela (*Himantopus himantopus*), combatiente (*Philomachus pugnans*), gaviota picofina (*Larus genei*), andarríos bastardo (*Tringa glareola*), pagaza piconegra (*Gelochelidon nilotica*), charrán patinegro (*Sterna sandvicensis*), charrancito (*Sterna albifrons*), lechuza campestre (*Asio flammeus*), martín pescador (*Alcedo atthis*), calandria (*Melanocorypha calandra*), terrera común (*Calandrella brachydactyla*), pechiazul (*Luscinia svecica*), curruca rabilarga (*Sylvia undata*) y la canastera (*Glareola pratincola*). Ésta última especie es especialmente significativa porque, a pesar de estar catalogada como extinguida en la Ley Regional 7/1995, de 21 de abril, de la Fauna Silvestre, Caza y Pesca Fluvial, su nidificación en la Marina ha sido confirmada. Del mismo modo, destacan el tarro blanco (*Tadorna tadorna*) y el chorlitejo patinegro

(*Charadrius alexandrinus*), catalogadas como especies de interés especial en la citada Ley 7/95 (C.A.R.M., 2005).

La comunidad de vertebrados se completa con diversas especies de peces, reptiles y anfibios de interés ecológico y sujetas a protección. Destacan la presencia de fartet (*Aphanius iberus*) en el conjunto de pequeñas charcas adyacentes a la ribera de la laguna y quizás en otros encharcamientos y canales dentro de la estepa salina (C.A.R.M., 2005).

El saladar presenta las figuras de protección LIC y ZEPA bajo las directivas Hábitats y de Aves, respectivamente, y de Espacio Natural Protegido bajo el nombre de Espacios Abiertos e Islas del Mar Menor en el amparo de la Ley 4/1992, de Protección y Ordenación del Territorio de la Región de Murcia. Este saladar está incluido en el PORN (Plan de Ordenación de los Recursos Naturales) de los Espacios Abiertos e Islas del Mar Menor y Cabezo Gordo, desarrollado por la Dirección General del Medio Natural de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (C.A.R.M., 2005).

Excepto en la línea de costa, donde son arenosos, los suelos del saladar poseen texturas finas de tipo arcillosa, arcillo-limosa y limosa. El pH generalmente es superior a 7, el contenido en carbonato cálcico es elevado, excepto en ciertas zonas afectadas por los residuos mineros, y la salinidad es una constante pero existiendo fuertes gradientes desde suelos hipersalinos a otros de salinidad baja (Jiménez-Cárceles, 2006a).

En la línea de costa las comunidades de gramíneas rizomatosas que colonizan las dunas crecen, fundamentalmente, sobre Arenosoles Calcáricos (según el sistema de clasificación de suelos de la World Reference Base -WRB, 2006-) o Torrisamments Xéricos (Soil Survey Staff, 2003). Los almarjales y juncales se desarrollan mayoritariamente sobre Solonchaks Gleicos (WRB, 2006) o Aquisalids (Soil Survey Staff, 2003) y las comunidades de *Limonium cossonianum* sobre estos mismos tipos de suelos o, cuando la hidromorfía es menor, sobre Solonchaks Sódicos (WRB, 2006) o Haplosalids (Soil Survey Staff, 2003). En algunos enclaves con fuerte hidromorfía y algo menos de salinidad, los juncales y carrizales pueden aparecer sobre Gleysoles (WRB, 2006) o Halaquetps (Soil Survey Staff, 2003), mientras que los albardinales y

los matorrales de *Sueda vera* predominan en Solonchaks Cálculos (WRB, 2006) o Haplocalcids Sódicos (Soil Survey Staff, 2003).

Es importante indicar que en el sector sur se ha detectado la presencia de un horizonte petrocálico a unos 50 cm de profundidad, que puede favorecer el escurrimiento del agua superficial al dificultar la infiltración. En esta zona los suelos se podrían clasificar como Solonchaks Hipercálculos según el sistema de la World Reference Base (WRB, 2006) y como Haplosalids Cálculos según el Soil Survey Staff (2003), sin que el horizonte petrocálico quede reflejado, circunstancia observada en otros saladares del sureste de España por Álvarez-Rogel (1997) y Álvarez-Rogel et al. (2001). Otra particularidad edáfica es que se ha encontrado un horizonte de color rojo de acumulación de arcilla iluvial a unos 100 cm de profundidad en el límite suroccidental del saladar. La presencia de un horizonte árgico (o argílico), es habitual en los cultivos anexos a la zona de estudio, apareciendo incluso en superficie formando el epipedón del suelo, por lo que no es sorprendente encontrarlo también en el propio saladar. La clasificación de estos suelos supone un hándicap para la World Reference Base (2006), ya que si tienen horizonte árgico no pueden ser Solonchaks y si, además, poseen horizonte sálico tampoco pueden clasificarse como Calcisoles Lúvicos. Por su parte, en el Soil Survey Staff (2003) probablemente deberían clasificarse como Salids, pero en este suborden no se contempla el horizonte argílico, de forma que su presencia no quedaría reflejada en el nombre del suelo. Por tanto, sería necesario el estudio detallado de estos suelos, incluyendo la descripción y análisis de algún perfil, para clasificarlos con ciertas garantías. En cualquier caso, la presencia del horizonte de acumulación de arcilla restringe la infiltración y facilita, al igual que la costra caliza, la esorrentía superficial.

3.1.3. CURSOS DE AGUA

La Marina del Carmolí constituye una superficie ligeramente inclinada hacia el Mar Menor y en ella confluye la red de drenaje de zonas topográficamente más elevadas. Al humedal llegan por el oeste tres ramblas del Campo de Cartagena, cuyos caudales permanecen muchas veces activos incluso en verano debido al superávit de aguas de regadío y a los vertidos de aguas residuales a sus cauces. Una de ellas es la Rambla del Miedo, que procede de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (Fotografía

3.2). Otra de ellas, la Rambla de Miranda (Fotografía 3.3), recorre las zonas de cultivos del Campo de Cartagena hasta llegar al humedal. Ambas atraviesan completamente el saladar de oeste a este e inundan extensas zonas hasta desembocar en el Mar Menor.

La Rambla del Albujón (Fotografía 3.4), cuyos desbordamientos hasta hace pocos años constituían el mayor aporte hídrico de aguas continentales al saladar, se encuentra actualmente encauzada hasta su desembocadura, por lo que ya no lo inunda. Este cauce recibe las aguas procedes de cultivos de regadío del Campo de Cartagena y de los vertidos de las depuradoras de Los Alcázares y de Torre Pacheco (Ruiz-Martínez, 2006; Velasco et al., 2006).



Fotografía 3.2. Imagen de la Rambla del Miedo a su entrada al saladar.



Fotografía 3.3. Imagen de la Rambla de Miranda a su entrada al saladar.



Fotografía 3.4. Imagen de la Rambla del Albujón poco antes de desembocar en el Mar Menor.

3.1.4. USOS EN LA MARINA DEL CARMOLÍ

El saladar, como propiedad del Ministerio de Defensa, ha sido utilizado con cierta frecuencia para la realización de maniobras y ejercicios militares, lo que ha facilitado a su vez que esta zona no haya sido urbanizada o cultivada. Desde hace años, estas maniobras quedaron muy restringidas, coincidiendo con la protección del saladar desde un punto de vista ambiental (Jiménez-Cárceles, 2006a).

Aparte del uso militar, las actividades más habituales incluyen la recolección de plantas con fines ornamentales y la recogida de caracoles, huevos y espárragos en ciertas zonas del humedal que son también utilizadas para el pastoreo tradicional (Jiménez-Cárceles, 2006a).

También se practican actividades recreativas y de esparcimiento en la zona costera del saladar (C.A.R.M., 2005).

Además, la Marina del Carmolí se ha utilizado de forma relativamente frecuente para el desarrollo de actividades cinegéticas, incluso a veces la caza ilegal con galgos (C.A.R.M., 2005).

La corta, quema y control de las poblaciones de carrizo en las ramblas del Miedo y de Miranda son acciones realizadas habitualmente por la Administración con el fin de

impedir la expansión de esta especie hacia zonas ocupadas por almarjales y estepas salinas (Ballester, 2002; Jiménez-Cárceles, 2006a; Álvarez-Rogel et al., 2007).

3.1.5. IMPACTOS EN LA MARINA DEL CARMOLÍ

Muchas de las actividades que se desarrollan en el humedal (uso recreativo no controlado, prácticas de recolección y caza) así como otras presentes en zonas cercanas, constituyen factores de degradación de la Marina, afectando directamente a las comunidades animales y vegetales que en ella se presentan.

La actividad cinegética supone un peligro para la avifauna nidificante. Por otro lado, la recolección de espárragos y caracoles, actividad que se realiza bastante frecuentemente, puede afectar negativamente a la tranquilidad de las aves para su reproducción si no se regula de forma adecuada. La recolección de huevos y pollos de aves acuáticas, aunque no se realiza de forma sistemática, tiene cierta tradición en la Marina (C.A.R.M., 2005).

El uso recreativo no controlado también tiene un efecto negativo debido al pisoteo de la vegetación y al deterioro de la estructura del suelo, afectando negativamente al crecimiento de las plantas (C.A.R.M., 2005).

Otro fuerte impacto es la presencia de un sector cubierto por residuos mineros procedentes de la Sierra Minera, que han sido transportados hasta allí por la Rambla del Miedo. La zona ocupada por los residuos se encuentra en la parte suroeste del saladar, pudiendo distinguirse el sector más afectado como una zona sin vegetación o escasamente ocupada por taráis y carrizos (Jiménez-Cárceles, 2006a) (Fotografías 3.1 y 3.5). En dos trabajos recientes (Jiménez-Cárceles et al., 2006b, 2008), se ha puesto de manifiesto el alto grado de contaminación metálica existente en los suelos afectados por la desembocadura de la Rambla del Miedo; encontrándose generalmente concentraciones elevadas de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe, tanto totales como, algunos de ellos, en forma biodisponible.

Por otro lado, el aumento del regadío en el Campo de Cartagena a partir de la puesta en funcionamiento del Transvase Tajo-Segura, ha provocado desde hace años un

incremento de los drenajes agrícolas hacia la Marina del Carmolí y el saladar de Lo Poyo, que han sufrido importantes cambios en su composición interna (Álvarez-Rogel et al., 2007; Carreño et al., 2007). En un estudio llevado a cabo por Pardo et al. (2004) usando técnicas de teledetección con imágenes digitales del periodo comprendido entre 1984 y 2001, se puso de manifiesto en el Carmolí una disminución a la mitad del área ocupada por la estepa salina y un aumento tanto del carrizo (no incluido en la Directiva Hábitat) como del saladar (de Interés Comunitario). Resultados similares a estos fueron obtenidos por Álvarez-Rogel et al. (2007) trabajando con datos de vegetación y de suelos de los periodos 1991-1993 y 2001-2004. Estos últimos autores observaron una fuerte expansión de *Sarcocornia fruticosa*, *Phragmites australis* y *Juncus maritimus* en la Marina del Carmolí, debido a la disminución de la salinidad y el aumento de la humedad de los suelos. Como comenta Carreño et al. (2007), la disminución del área ocupada por la estepa salina debe tenerse muy en cuenta, ya que es considerada por la Directiva Hábitat de Interés Prioritario. Además, la superficie ocupada por este hábitat en España es pequeña (12976 ha) y solamente el 37 % presenta un buen estado de conservación, porcentaje que asciende hasta el 87 % en la Región de Murcia (Esteve y Calvo, 2000).

Otro impacto viene provocado por la presencia de la carretera local F-34, cuya presencia tiene una importante incidencia sobre la fauna silvestre, en particular durante la época de cría, debido a los atropellos. En efecto, algunas especies necesitan por sus hábitos alimenticios o dispersivos cruzarla con frecuencia en dirección al Mar Menor o viceversa. En este sentido, la carretera F-34 aparece como una auténtica òbarreraö, sobre todo porque su prolongada rectilínea incide en una velocidad media del tráfico muy alta, muy superior incluso a la legalmente permitida en la actualidad (C.A.R.M., 2005).

El saladar también se encuentra afectado por la presencia de escombros y otros residuos sólidos (Jiménez-Cárceles, 2006a) (Fotografías 3.6).

Para terminar este apartado, quizás de la forma más negativa posible, decir que, recientemente, y a pesar de todas las figuras de protección medioambientales que posee, el Tribunal Superior de Justicia de la Región de Murcia ha decretado la devolución de los terrenos del saladar por parte del Ministerio de Defensa a los descendientes de los antiguos propietarios. No obstante, el Ministerio de Defensa puede recurrir la sentencia,

por lo que hasta dentro de varios años no se sabrá si los terrenos deben ser devueltos o no (La Verdad de Cartagena, 25 de julio de 2008). Esta sentencia podría provocar la desaparición de este paraje protegido, por lo que habrá que esperar que las figuras de protección medioambiental que ostenta lo impidan, a pesar de la devolución de los terrenos a manos privadas.



Fotografía 3.5. Imagen de los residuos mineros en la zona de descarga de la Rambla del Miedo en la Marina del Carmolí.



Fotografía 3.6. Imagen de escombros depositados cerca de la Rambla de Miranda en el interior del saladar de la Marina del Carmolí.

3.2. EL SALADAR DE LO POYO

3.2.1. LOCALIZACIÓN

El saladar de Lo Poyo (30 692918E, 4171066N; 37° 39′ 57″N, 0° 48′ 46″W) se encuentra a orillas del Mar Menor, en el término municipal de Cartagena, entre las poblaciones de Los Urrutias (al norte) y Los Nietos (al sur) (Figura 3.3).



Figura 3.3. Localización del saladar de Lo Poyo, a orillas del Mar Menor.

La superficie de este criptohumedal es de 2.1 km² (210.6 hectáreas) (C.A.R.M., 2005). Está delimitado por la urbanización Estrella de Mar (norte), la rambla de Ponce justo en el límite con la población de Los Nietos (sur), el Mar Menor (este) y la carretera Los Urrutias-Los Nietos (oeste) (Figura 3.4).

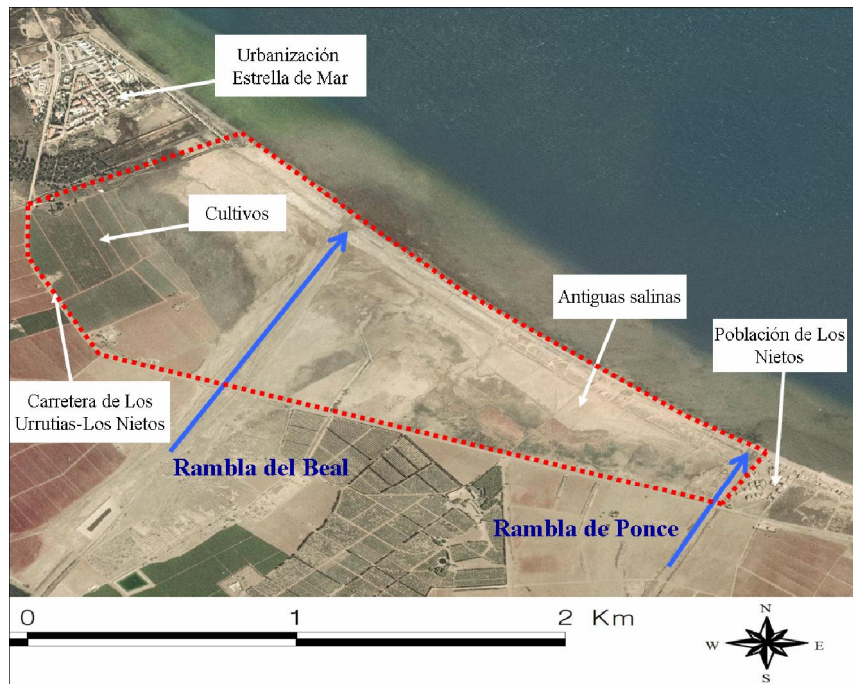


Figura 3.4. Imagen aérea del saladar de Lo Poyo. Las líneas azules corresponden a las ramblas. La línea roja discontinua marca los límites del saladar. En esta imagen se puede intuir la presencia de residuos mineros en los sedimentos costeros correspondientes a la desembocadura de la Rambla del Beal.

3.2.2. VEGETACIÓN, FAUNA Y SUELOS

La clasificación y descripción de la vegetación se ha realizado, al igual que en la Marina del Carmolí, de acuerdo a Carreño et al. (2007) en función del hábitat mayoritario según la Directiva Hábitat (92/43/CEE).

Lo Poyo presenta una zonación de la vegetación más definida que en la Marina del Carmolí, interrumpida en diversas zonas por áreas cultivadas (Pardo et al., 2004). En paralelo a la línea de costa, y en dirección al interior, se distribuyen una estrecha franja arenosa, y después de las antiguas salinas abandonadas, una banda de saladar y otra de carrizal (Pardo et al., 2004). También existen especies típicas de estepa salina. Los hábitats, así como las especies presentes, están detallados en el apartado de vegetación de la Marina del Carmolí, ya que básicamente son los mismos.

Al igual que la Marina del Carmolí, Lo Poyo presenta áreas sin cobertura vegetal cubiertas por estériles mineros, aunque en este caso son mucho más extensas, encontrándose en la parte central del saladar.

En la actualidad el valor ornitológico de este saladar está extremadamente menguado, debido a la destrucción de la vegetación por la roturación de saladares y carrizales, a la desecación de las salinas y al enterramiento de los antiguos suelos por los estériles mineros, aunque su potencialidad en este sentido es muy alta. No obstante, persisten algunos elementos valiosos en las áreas menos afectadas por las perturbaciones (playa y arenal), nidificando el chorlitejo patinegro (*Charadrius alexandrinus*) y el charrancito (*Sterna albifrons*). Otras aves presentes en el arenal son la terrera común (*Calandrella brachydactyla*) y la marismeña (C.A.R.M., 2005).

El saladar presenta la figuras de protección LIC y ZEPA bajo las directivas Hábitats y de Aves, respectivamente, y de Espacio Natural Protegido bajo el nombre de Espacios Abiertos e Islas del Mar Menor en el amparo de la Ley 4/1992, de Protección y Ordenación del Territorio de la Región de Murcia. Este saladar esta incluido en el PORN (Plan de Ordenación de los Recursos Naturales) de los Espacios Abiertos e Islas del Mar Menor y Cabezo Gordo, desarrollado por la Dirección General del Medio Natural de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (C.A.R.M., 2005).

La textura de los suelos del saladar de Lo Poyo varía en función de la zona. Los suelos arenosos aparecen en la zona costera de dunas. En las zonas más afectadas por los residuos mineros la textura es principalmente limosa, lo que es explicable ya que se trata de materiales provenientes de lavaderos de minas que previamente han sido sometidos a un proceso de triturado y sedimentación diferencial. Bajo los estériles aparecen, en algunas zonas, evidencias de los antiguos suelos rojos mediterráneos típicos del entorno (Álvarez-Rogel y Ramos-Aparicio, 2001).

El contenido de carbonato cálcico es muy variable en función del tipo de material. Las arenas de la playa y las dunas son las que mayores cantidades de este componente contienen (más de 700 g kg⁻¹), al tratarse de arenas calcáreas. Por lo que respecta a las zonas más afectadas por los vertidos mineros, el carbonato cálcico es muy escaso o prácticamente ausente, lo que demuestra la inexistencia de carbonatos en los estériles (Álvarez-Rogel y Ramos-Aparicio, 2001). Los valores de pH están en concordancia con el contenido en carbonato cálcico, encontrándose valores por encima de la neutralidad, que permiten el crecimiento de la vegetación, y zonas de pH ácido en las que el crecimiento de la vegetación está imposibilitado.

La salinidad es también un parámetro muy variable en el saladar de Lo Poyo, estando influenciada por la capa freática salina y la textura. Así, en la zona de dunas la salinidad presenta valores muy bajos, en cambio en las zonas agrícolas son excesivos, y extremadamente elevados en las áreas donde los residuos mineros cubren los antiguos suelos (Álvarez-Rogel y Ramos-Aparicio, 2001).

Los tipos de suelos más abundantes en la zona según la World Reference Base (WRB, 2006) son los Solonchaks, Arenosoles, Calcisoles lúvicos y Tecnoles Spólicos tóxicos. La zona en cultivo (al norte de la Rambla del Beal, Figura 3.4) corresponde a Calcisoles Lúvicos Hiposálicos. Entre los terrenos en cultivo y las antiguas salinas, existe una zona de Calcisoles Lúvicos Sódicos y Solonchaks Hipersálicos Gleicos. En esta franja se encuentra el contacto entre los suelos con horizonte árgico y los suelos más afectados por los vertidos, que fueron antiguos Solonchaks antes de ser cubiertos por los estériles mineros. En la zona al sureste de la Rambla del Beal, entre la carretera Los Urrutias-Los Nietos y las antiguas balsas salineras, que llega casi hasta la Rambla de Ponce, aparecen Solonchaks de diverso tipo. Cuando la capa freática esté lo suficientemente cerca de la superficie serán Solonchaks Hipersálicos Gleicos, apareciendo Solonchaks Hipersálicos Sódicos en el resto de los casos. Muy localmente, en sectores topográficamente algo más elevados en los que la impregnación de sales en el suelo es menor, pueden aparecer Calcisoles Háplicos (o Pétricos si existe encostramiento calizo) Sódicos. Desde la línea de costa hacia el interior, los suelos que aparecen en primer lugar formando playas y dunas son los Arenosoles. Se trata de Arenosoles Calcáricos, formados por arenas sueltas que forman la estrecha playa. Esta banda adquiere su mínima anchura en el extremo norte del paraje, en el límite con la urbanización Estrella de Mar, debido a que las dunas se vieron muy afectadas por los estériles mineros. Por último, la zona más afectada por los estériles mineros que sepultaron los antiguos suelos, y que se extiende por la central del saladar desde la urbanización Estrella de Mar hasta prácticamente la Rambla de Ponce, se clasifica como Tecnoles Gleicos Spólicos Tóxicos.

3.2.3. CURSOS DE AGUA

En el saladar de Lo Poyo desembocan dos ramblas que tienen sus cabeceras en la Sierra Minera. La principal es la Rambla del Beal (Fotografía 3.7), que divide la zona

en dos sectores, quedando un tercio al norte y dos tercios al sur (Figura 3.4). La otra rambla presente es la de Ponce (Fotografía 3.8), colindando ya con la población de los Nietos en el extremo más al sur del saladar (Figura 3.4). Ambas ramblas permanecen secas la mayoría del tiempo, presentando caudal solamente en los periodos de lluvias torrenciales, con el consiguiente transporte de residuos mineros al saladar.



Fotografía 3.7. Imagen de la Rambla del Beal ya en el interior del saladar de Lo Poyo. Se observa la presencia de la enorme cantidad de residuos mineros y la ausencia de vegetación.



Fotografía 3.8. Imagen de la desembocadura de la Rambla de Ponce en el saladar de Lo Poyo. Al fondo pueden observarse las primeras casas de la población de Los Nietos (Foto: Héctor Miguel Conesa Alcaraz).

3.2.4. USOS EN EL SALADAR DE LO POYO

Entre los usos en el entorno del saladar de Lo Poyo hay que destacar la presencia de cultivos hortícolas en regadío de carácter intensivo, como la patata y la cebolla, al norte de la Rambla del Beal, hecho que parece realmente increíble teniendo en cuenta la enorme cantidad de residuos mineros tóxicos colindantes a estas áreas agrícolas (Figura

3.9). La banda situada al sur de la Rambla del Beal, en la zona más alejada de la costa, también se labra con cierta regularidad, aunque actualmente no se encuentra en cultivo y está siendo colonizada por la vegetación, especialmente el carrizo (Álvarez-Rogel y Ramos-Aparicio, 2001).

También destaca la presencia de unas antiguas salinas, que actualmente se encuentran cubiertas completamente por los residuos mineros. La mayoría de estas balsas se observan con facilidad *in situ* y pueden distinguirse en fotografías aéreas, tanto de 1963 como actuales (Álvarez-Rogel y Ramos-Aparicio, 2001) (Fotografía 3.10).

Además, en Lo Poyo se realizan actividades recolectoras y recreativas que se comentarán más en detalle en el siguiente apartado.



Fotografía 3.9. Imagen de cultivos cercanos al saladar de Lo Poyo.



Fotografía 3.10. Imagen de una de las antiguas salinas del saladar de Lo Poyo inundada tras un periodo de lluvias.

3.2.5. IMPACTOS EN EL SALADAR DE LO POYO

El saladar de Lo Poyo se considera uno de los espacios en los que la confluencia de un importante número de factores de perturbación ambiental ha motivado que los ecosistemas presentes se encuentren en una situación de degradación acusada, con grave alteración de su medio natural (C.A.R.M., 2005).

Entre estos factores merece especial atención el impacto de la actividad minera en la Sierra de Cartagena-La Unión. En este saladar los residuos mineros transportados por la Rambla del Beal, y en menor medida por la Rambla de Ponce, fueron depositados en la mayor parte de su superficie (Fotografía 3.8), enterrando los antiguos suelos con su vegetación, e incluso alcanzando la costa, depositándose en los sedimentos lagunares adyacentes. De hecho, diversas prospecciones demuestran que en algunas zonas del saladar la capa de residuos mineros supera los dos metros de espesor, dando una idea del volumen de residuos presentes y de la aberración medioambiental que supone. Álvarez-Rogel et al. (2004) ya pusieron de manifiesto los altos niveles de metales totales (Cu, Mn, Pb, Zn, y Fe), y algunos de ellos en forma biodisponible, en los suelos al norte de la Rambla del Beal; también se constató, en esta misma zona, la acumulación de estos metales en las partes aéreas de los almarjos (tallos verdes y leñosos de *Arthrocnemum macrostachyum* y *Sarcocornia fruticosa*).

Como se comentó para la Marina del Carmolí, el aumento de los drenajes agrícolas hacia Lo Poyo a partir de la puesta en funcionamiento del Transvase Tajo-Segura, ha provocado un cambio progresivo en su composición interna; aumentando el área ocupada por el carrizo, que no se encuentra en la Directiva Hábitat, y disminuyendo la superficie de saladar, de Interés Comunitario según dicha directiva europea (Pardo et al., 2004).

Las formaciones de carrizal y saladar se encuentran afectadas por quemaduras y fumigaciones incontroladas. La población de *Tamarix boveana* ha sufrido impactos de tal magnitud (talas, arranque de pies, quema, roturación) que su estado actual es extremadamente delicado, próximo a la desaparición (C.A.R.M., 2005).

Respecto al abandono de la actividad salinera y la consiguiente desecación de las salinas, las repercusiones ambientales se manifiestan en la pérdida de este ecosistema de gran importancia ecológica por su riqueza faunística y diversidad biológica en general (C.A.R.M., 2005).

Por otra parte, el uso recreativo no regulado como zona de baño y pesca en la ribera del Mar Menor provoca un conflicto ambiental por el acceso incontrolado del público a través de multitud de caminos y sendas. Especial atención requiere el abandono de basuras y diversos comportamientos, entre los que destaca la utilización de las superficies ocupadas por los antiguos estanques salineros como pistas de acrobacias para vehículos a motor, así como para actividades de aeromodelismo. De esta forma se está destruyendo la organización de la estructura de los estanques, que serían recuperables como hábitat para las comunidades vegetales y especies de fauna silvestre asociadas a los mismos (C.A.R.M., 2005).

Además, se ha observado la presencia de vertidos ocasionales de escombros y basuras (Álvarez-Rogel y Ramos-Aparicio, 2001).

También se ha detectado la recolección dirigida de *Pancratium maritimum* (azucena de mar) con fines ornamentales, lo que ha aumentado los riesgos de rarefacción y/o desaparición local de esta especie (C.A.R.M., 2005).

3.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 3

Álvarez-Rogel, J. 1997. Relaciones suelo-vegetación en saladares del sureste de España. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia (Murcia, España). 455 pp.

Álvarez-Rogel J., Ramos-Aparicio, M. J. 2001. Desarrollo de la metodología para la restauración integral de los parajes de Lo Poyo, La Hita y Marchamalo. Informe final del contrato entre la Universidad Politécnica de Cartagena y la Fundación Universidad Empresa de la Región de Murcia. Apartado de Edafología. Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. 125 pp.

Álvarez-Rogel, J., Ramos, M. J., Delgado, M. J., Arnaldos, R. 2004. Metals in soils and above-ground biomass of plants from a salt marsh polluted by mine wastes in the coast of the Mar Menor lagoon, SE Spain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13: 274-278.

Álvarez-Rogel, J., Jiménez-Cárceles, F. J., Roca, M. J., Ortiz, R. 2007. Changes in soils and vegetation in a Mediterranean coastal salt marsh impacted by human activities. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 73: 510-526.

Ballester, R. 2002. Los humedales del la Región de Murcia: paradigma de los humedales de zonas áridas. En: Seminario sobre Humedales mediterráneos: políticas para su gestión y conservación. CEMACAM-Torre Guil, Murcia (España).

C.A.R.M. (Comunidad Autónoma de la Región de Murcia). 2005. Plan de Ordenación de los Recursos Naturales de los Espacios Abiertos e Islas del Mar Menor y Cabezo Gordo. Consejería de Industria y Medio Ambiente. Dirección General del Medio Natural.

Carreño, M. F., Esteve, M. A., Martínez, J., Palazón, J. A., Pardo, M. T. 2008. Habitat changes in coastal wetlands associated to hydrological changes in the watershed. *Estuarine, Coastal, and Shelf Science*, 77: 475-483.

Esteve, M. A., Calvo, J. F. 2000. Conservación de la naturaleza y biodiversidad en la Región de Murcia. En: Calvo, J. F., Esteve, M. A., López-Bermúdez, F. (Eds.), (Coords.), *Biodiversidad. Contribución a su conocimiento y conservación en la Región de Murcia*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Murcia. Murcia (España), pp. 193-214.

Jiménez-Cárceles, 2006a. Papel de los suelos de los humedales del entorno del Mar Menor en la reducción de impactos ambientales causados por aguas eutrofizadas y residuos mineros: el caso de la Marina del Carmolí. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, España). 261 pp.

Jiménez-Cárceles, F. J., Egea, C., Rodríguez-Caparrós, A. B., Barbosa, O. A., Delgado, M. J., Ortiz, R., Álvarez-Rogel, J. 2006b. Contents of Nitrogen, Ammonium, Phosphorus, Pesticides and Heavy Metals, in a salt marsh in the coast of the Mar Menor Lagoon (SE Spain). *Fresenius Environmental Bulletin*, 15: 370-378.

Jiménez-Cárceles, F. J., Álvarez-Rogel, J., Conesa-Alcaraz, H. M. 2008. Trace Element Concentrations in Saltmarsh Soils Strongly Affected by Wastes from Metal Sulphide Mining Areas. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188: 283-295.

La Verdad de Cartagena, 2008. *Defensa tendrá que devolver a sus dueños terrenos expropiados para hacer un aeródromo en el Carmolí*. Viernes, 25 de julio de 2008.

Pardo, M. T., Esteve, M. A., Carreño, M. F., Martínez, J., Miñano, J., Rodríguez, S. 2004. Análisis de los cambios paisajísticos en los humedales costeros del Mar Menor (Murcia, SE Ibérico) mediante técnicas de teledetección ambiental. En: Conesa-García, C., Álvarez-Rogel, Y., Martínez-Guevara, J. B. (Eds.), *Medio Ambiente, Recursos y Riesgos Naturales: Análisis mediante Tecnología SIG y Teledetección*. Volumen I. Murcia (España).

Pardo, M. T., Carreño, M. F., Esteve, M. A., Martínez, J. 2006. *V Congreso Ibérico de Gestión y Planificación del Agua*. Faro (Portugal). 4-8 septiembre 2004.

Ruiz-Martínez, M. M. 2006. Bioacumulación de nutrientes en *Phragmites australis* en la Rambla del Albuñón. Elemento de gestión para la reducción de la contaminación del Mar Menor. Tesis de Licenciatura. Universidad de Murcia (Murcia, España). 77 pp.

Soil Survey Staff. 2003. *Keys to Soil Taxonomy*. Ninth Edition. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Washington DC (EEUU). 332 pp.

Velasco, J., Lloret, L., Millán, A., Barahona, J., Abellán, P., Sánchez-Fernández, D. 2006. Nutrient and particulate inputs into the Mar Menor lagoon (SE SPAIN) from an intensive agricultural watershed. *Water, Air, and Soil Pollution*, 176: 37-56.

Vidal-Abarca, M. R., Esteve, M. A., Suárez, M. L. 2003. Los humedales de la Región de Murcia: claves para su interpretación. Instituto de Ciencias Sociales y Ambientales (ICSA), Dirección General del Medio Natural. Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia, Murcia (España). 137 pp.

WRB (World Reference Base for Soil Resources). 2006. World Soil Resources Reports, volume 103. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome (Italy).

PARTE 2

- **CAPÍTULO 4. METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN SUELOS Y VEGETACIÓN DE LOS SALADARES DE LA MARINA DEL CARMOLÍ Y LO POYO. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS PARA LA POBLACIÓN Y LA FAUNA**
- **CAPÍTULO 5. ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN SEDIMENTOS Y MOLUSCOS DEL MAR MENOR. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS PARA LA POBLACIÓN**
- **CAPÍTULO 6. INFLUENCIA DEL pH, LA RIZOSFERA Y EL RÉGIMEN DE INUNDACIÓN SOBRE LA MOVILIZACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN RESIDUOS MINEROS PROCEDENTES DE SALADARES CONTAMINADOS**

CAPÍTULO 4

METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN SUELOS Y VEGETACIÓN DE LOS SALADARES DE LA MARINA DEL CARMOLÍ Y LO POYO. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS PARA LA POBLACIÓN Y LA FAUNA

4.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como ya se comentó en el Capítulo 3 (Humedales objeto de estudio), varios trabajos previos han constatado la presencia de contaminación metálica en los suelos de los saladares de Lo Poyo y de la Marina del Carmolí. En estos parajes crecen una amplia variedad de especies de plantas; sin embargo, para la mayoría de ellas no existen datos de acumulación de metales o éstos son muy escasos. Además, apenas se posee información sobre las diferencias entre los suelos rizosféricos y no rizosféricos en cuanto a la fracción de metales potencialmente bioasimilable.

Dependiendo de la distribución y del grado de acumulación de metales en los tejidos de esas especies, la fitorremediación, el uso de plantas para eliminar de forma total o parcial contaminantes de suelos, sedimentos, lodos, aguas subterráneas, superficiales y residuales (USEPA, 2001), podría ser una opción plausible como parte de un programa más amplio de descontaminación en estos saladares o en otras zonas contaminadas. De hecho, las halófitas son particularmente interesantes en remediación debido a su distribución cosmopolita y a que muchas de ellas tienen una capacidad innata para crecer en suelos contaminados (McCabe et al., 2001).

Por otro lado, aparte del pastoreo, en ambos saladares se realizan multitud de actividades recreativas como la recolección de plantas con fines ornamentales y de alimentación, que podrían suponer un riesgo para la población.

Los objetivos específicos de este capítulo fueron:

1. Evaluar el grado actual de contaminación metálica en los suelos de los saladares de Lo Poyo y la Marina del Carmolí.

2. Establecer qué especies de plantas de estos saladares acumulan, y en qué cantidad, metales pesados y As, para así evaluar su uso potencial en programas de fitorremediación y revegetación de ambos saladares. Los pasos para conseguir este objetivo fueron los siguientes:

- a) Estimar en qué grado las especies de plantas más abundantes en estos saladares pueden contribuir a la redistribución de metales pesados y As en los suelos mediante su acumulación en la rizosfera (estudio de la relación metal total suelo rizosférico/metal total suelo no rizosférico).
- b) Estimar, en condiciones de campo, el efecto de la especie y de las características de los suelos sobre la disponibilidad de los metales pesados y el As en la rizosfera (estudio de la relación metal extraído con HCl 1 N suelo rizosférico/metal extraído con HCl 1 N suelo no rizosférico).
- c) Determinar en qué grado estas especies absorben o excluyen los metales pesados y el As (estudio de la relación metal en raíces/metal suelo rizosférico).
- d) Determinar en qué grado los metales pesados y el As son translocados a las partes aéreas y en cuáles de ellas se acumulan (estudio de la relación metal en partes aéreas/metal en raíces).

3. Valorar los riesgos de toxicidad por la posible transferencia de estos elementos a la cadena trófica como consecuencia de la acumulación en las partes aéreas de las plantas.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1. MUESTREO DE VEGETACIÓN Y SUELO

Para planificar el muestreo se utilizaron mapas de vegetación y de suelos elaborados en otros trabajos (Barbosa et al., 2003; Jiménez et al., 2003). Las parcelas,

de 10 x 10 m aproximadamente, se situaron de acuerdo a dos premisas: (1) obtener un conjunto representativo de muestras de suelo contaminadas, y (2) debido a la ausencia de datos previos para muchas de las especies de plantas, se consideró de gran importancia obtener datos representativos de la variabilidad que pueda presentar cada especie en la capacidad de acumulación de metales, por lo que todas ellas se recolectaron en diferentes zonas dentro de cada saladar.

El muestreo se realizó entre abril y mayo de 2005. Con tal fin se establecieron, siguiendo los criterios comentados anteriormente, 9 parcelas en la Marina del Carmolí y 10 en el saladar de Lo Poyo, todas ellas afectadas en mayor o menor medida por la presencia de residuos mineros (Figuras 4.1 y 4.2). En las Tablas 4.1 y 4.2 pueden observarse las coordenadas de localización de cada una de las parcelas. En cada una de ellas se recolectaron, de diferentes puntos, 3 o 4 ejemplares de las especies vegetales más características. En el caso en el que estaba presente, se recogió la hojarasca de debajo de la parte aérea. Se muestrearon un total de 14 especies para el Carmolí y 24 para Lo Poyo, de las que 11 fueron comunes para ambos saladares. En todos los casos se obtuvieron raíces (excepto para *Tamarix boveana* y *Tamarix canariensis* en el saladar de Lo Poyo), rizomas para 4 especies del Carmolí y 2 de Lo Poyo, tallos verdes para 12 especies en el Carmolí y 22 en Lo Poyo, tallo leñosos en 8 especies del Carmolí y 15 de Lo Poyo, hojas en 4 del Carmolí y 3 de Lo Poyo, hojarasca en 1 del Carmolí y 2 de Lo Poyo, y bulbo solamente para *Pancratium maritimum*. En las Tablas 4.3 y 4.4 se detallan las especies recogidas en cada parcela de cada saladar, agrupadas por formaciones vegetales, con las partes diferenciadas en cada caso.

Además se obtuvo, en cada parcela, una muestra de suelo rizosférico asociado a cada especie vegetal y una de suelo no rizosférico, es decir, de zonas sin vegetación. El suelo rizosférico se recogió agitando la planta y recolectando el adherido a las raíces. El suelo no rizosférico se recogió de entre 3 y 5 puntos sin vegetación de cada parcela para obtener una única muestra compuesta representativa. Tanto las muestras de suelo como las de plantas se llevaron inmediatamente al laboratorio en bolsas de plástico de polietileno.

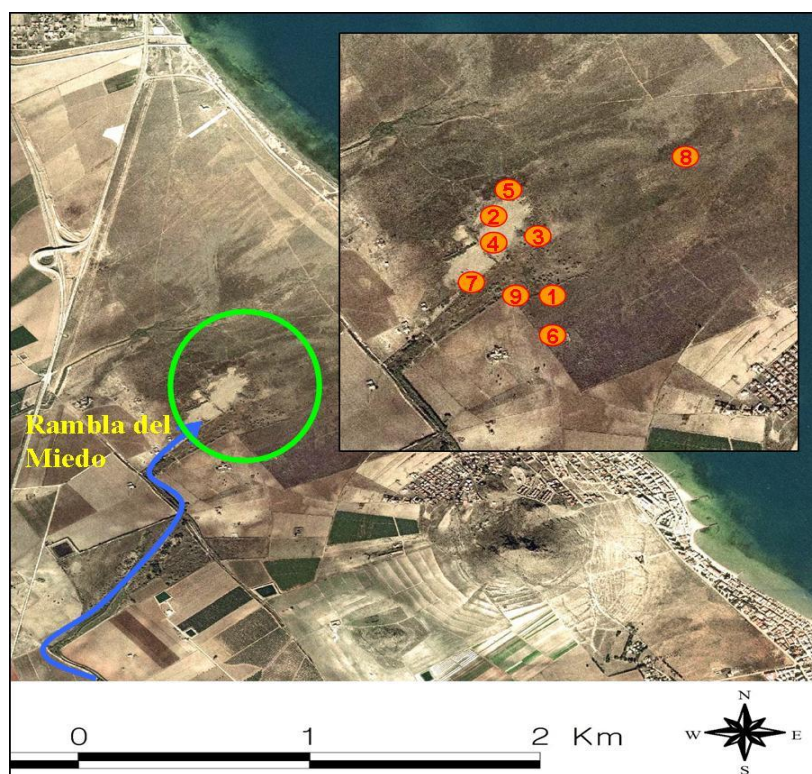


Figura 4.1. Localización de las parcelas de muestreo en el saladar de la Marina del Carmolí. En el recuadro se muestra una imagen ampliada de la zona marcada con el círculo. Se observa la Rambla del Miedo, que transporta los estériles mineros hacia el saladar.

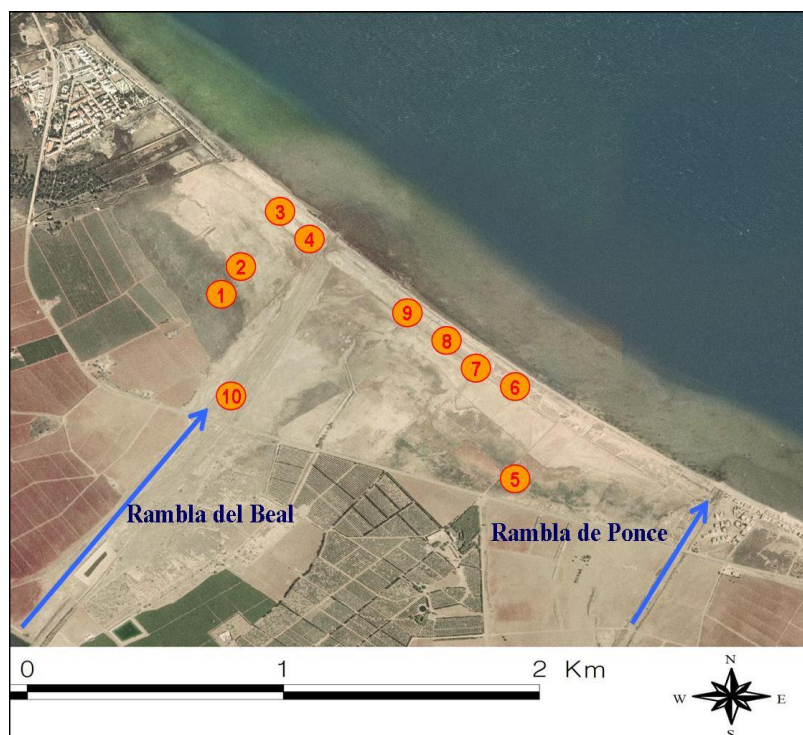


Figura 4.2. Localización de las parcelas de muestreo en el saladar de Lo Poyo. Se observan la ramblas que transportan los estériles mineros hacia el saladar.

Tabla 4.1. Coordenadas de localización de las parcelas de muestreo en el saladar de la Marina del Carmolí.

Parcela	Latitud/Longitud		Coordenadas UTM	
	N	W	E	N
1	37° 41' 43''	0° 51' 19''	30 689101	4174236
2	37° 41' 52''	0° 51' 23''	30 689001	4174529
3	37° 41' 50''	0° 51' 20''	30 689059	4174454
4	37° 41' 51''	0° 51' 24''	30 688960	4174469
5	37° 41' 58''	0° 51' 20''	30 689056	4174691
6	37° 41' 39''	0° 51' 18''	30 689114	4174132
7	37° 41' 42''	0° 51' 30''	30 688821	4174214
8	37° 41' 59''	0° 50' 59''	30 689580	4174759
9	37° 41' 44''	0° 51' 22''	30 689011	4174279

Tabla 4.2. Coordenadas de localización de las parcelas de muestreo en el saladar de Lo Poyo.

Parcela	Latitud/Longitud		Coordenadas UTM	
	N	W	E	N
1	37° 39' 57''	0° 49' 05''	30 692458	4171050
2	37° 39' 59''	0° 49' 05''	30 692445	4171125
3	37° 40' 03''	0° 48' 53''	30 692737	4171243
4	37° 40' 02''	0° 48' 51''	30 692803	4171200
5	37° 39' 30''	0° 48' 23''	30 693508	4170227
6	37° 39' 41''	0° 48' 24''	30 693467	4170580
7	37° 39' 44''	0° 48' 29''	30 693358	4170672
8	37° 39' 49''	0° 48' 35''	30 693199	4170813
9	37° 39' 52''	0° 48' 38''	30 693118	4170906
10	37° 39' 37''	0° 49' 08''	30 692403	4170440

4.2.2. PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Una vez en el laboratorio, las muestras de suelo se extendieron para dejarlas secar al aire y una parte se tamizó a 2 mm, usándose esta fracción para las determinaciones analíticas.

El pH y la conductividad eléctrica se determinaron en una suspensión 1:2.5 suelo:agua desionizada (Shallari et al., 1998; Poschenrieder et al., 2001). La medida del pH se realizó con un potenciómetro Crison Basic 20 previamente calibrado. La conductividad eléctrica, referida a 25 °C, se midió con un conductivímetro Crison Basic 30, también previamente calibrado.

Tabla 4.3. Especies recogidas en el saladar de la Marina del Carmolí, agrupadas por formaciones vegetales. Se muestran las diferentes parcelas donde se recogió cada especie y las partes diferenciadas en cada caso (RA = raíz, RZM = rizoma, TV = tallo verde, TÑ = tallo leñoso, HJS = hojas, HJRC = hojarasca).

Formaciones vegetales	Especie	Parcela	Partes diferenciadas
Almarjales y pastizales salinos	<i>Arthrocnemum macrostachyum</i> (Moric.) Moris	1, 5, 8	RA, TV, TÑ
	<i>Sarcocornia fruticosa</i> (L.) A.J. Scott	1, 5, 8	RA, TV, TÑ
	<i>Juncus maritimus</i> Lam.	5, 6, 8	RA, RZM, HJS
	<i>Scirpus holoschoenus</i> L.	3, 5, 6	RA, RZM, HJS
	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin ex. Steudel	2, 4, 8	RA, RZM, TV, HJS
Matorrales halófitos, albardinales y árboles	<i>Halimione portulacoides</i> L. (Aellen)	1, 5, 8	RA, TV, TÑ
	<i>Limonium cossonianum</i> Kuntze	1, 3, 6	RA, TV ^a , HJS
	<i>Suaeda vera</i> Forsskal ex J.F. Gmel.	1, 3, 5	RA, TV, TÑ
	<i>Lygeum spartum</i> L.	1, 3, 5	RA, RZM, TV
	<i>Tamarix boveana</i> Bunge	1, 4, 5	RA, TV, TÑ
Otros ^c	<i>Asparagus stipularis</i> Forssk.	2, 7, 9	RA, TV ^b , TÑ
	<i>Atriplex halimus</i> L.	1, 2, 3, 5	RA, TV, TÑ, HJRC
	<i>Dittrichia viscosa</i> (L.) Greuter	5, 6, 7	RA, TV, TÑ
	<i>Foeniculum vulgare</i> L.	3, 7, 9	RA, TV

a: El tallo verde corresponde a los escapos florales

b: El tallo verde corresponde a los espárragos

c: Otros incluye especies que se desarrollan sobre todo en zonas alteradas antrópicamente, como bordes de caminos y carreteras, cultivos abandonados, escombreras, etc. (Sánchez-Gómez et al., 1998)

Tabla 4.4. Especies vegetales recogidas en el saladar de Lo Poyo, agrupadas por formaciones vegetales. Se muestran las diferentes parcelas donde se recogió cada especie y las partes diferenciadas en cada caso (RA = raíz, RZM = rizoma, TV = tallo verde, TÑ = tallo leñoso, HJS = hojas, HJRC = hojarasca, BUL = bulbo).

Formaciones vegetales	Especie	Parcela	Partes diferenciadas
Almarjales y pastizales salinos	<i>Arthrocnemum macrostachyum</i> (Moric.) Moris	1, 2, 5	RA, TV, TÑ
	<i>Sarcocornia fruticosa</i> (L.) A. J. Scott	1, 2, 5	RA, TV, TÑ
	<i>Juncus maritimus</i> Lam.	1, 2, 5	RA, RZM, HJS
	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. Ex Steud.	1, 2, 5	RA, RZM, TV, HJS
Matorrales halófitos, albardinales y árboles	<i>Halimione portulacoides</i> L. (Aellen)	2, 6, 7	RA, TV, TÑ
	<i>Inula crithmoides</i> L.	4, 7 ^a	RA, TV, TÑ
	<i>Limonium caesium</i> (Girard) Kuntze	6, 7, 8	RA, TV
	<i>Limonium cossonianum</i> Kuntze	2, 4, 9	RA, TV ^c , HJS
	<i>Suaeda vera</i> Forsskal ex J.F. Gmel.	6, 7, 8	RA, TV, TÑ
	<i>Lygeum spartum</i> L.	3, 4, 9	RA, TV
	<i>Tamarix boveana</i> Bunge	1, 6 ^a	TV, TÑ, HJRC ^d
	<i>Tamarix canariensis</i> Willd.	3, 6, 7	TV, TÑ, HJRC ^d
Pastizales de dunas	<i>Elymus farctus</i> (Viv.) Runemark ex Melderis	4, 9 ^a	RA, TV
	<i>Sporobolus pungens</i> (Schreber) Kunth	3, 4, 9	RA, TV, TÑ
Tomillares de dunas	<i>Asteriscus maritimus</i> (L.) Less.	3, 4, 7	RA, TV, TÑ
	<i>Crucianella maritima</i> L.	3, 4, 9	RA, TV, TÑ
	<i>Helicrysum stoechas</i> (L.) Moench	3, 4, 10	RA, TV, TÑ
	<i>Pancratium maritimum</i> Lag.	3, 4, 9	RA, TV, BUL
	<i>Teucrium capitatum</i> L.	3, 4, 9	RA, TV, TÑ
Otros^f	<i>Asparagus stipularis</i> Forssk.	3, 4, 9	RA, TÑ ^e
	<i>Dittrichia viscosa</i> (L.) Greuter	3, 9, 10	RA, TV, TÑ
	<i>Foeniculum vulgare</i> L.	10 ^b	RA, TV
	<i>Thymelaea hirsuta</i> (L.) Endl.	3, 4, 9	RA, TV, TÑ
	<i>Zygophyllum fabago</i> L.	4, 9, 10	RA, TV

a: Solamente se encontraron esas especies en dos parcelas b: Solamente se encontró en la parcela 10 c: El tallo verde corresponde a los escapos florales

d: No pudo recolectarse raíz. e: No pudieron recolectarse espárragos (tallos verdes) f: Otros incluye especies que se desarrollan sobre todo en zonas alteradas antrópicamente, como bordes de caminos y carreteras, cultivos abandonados, escombreras, etc. (Sánchez-Gómez et al., 1998)

La granulometría se determinó por el método del densímetro Bouyoucos (Gee and Bauder, 1986; Filgueira et al., 2006), al cual se aplicaron algunas modificaciones. Dicho método se basa en la medición de la densidad del medio, que es directamente proporcional a la cantidad de partículas que tiene en suspensión. El proceso fue el siguiente: 55 g de suelo seco tamizado a 2 mm se colocaron en un recipiente lo suficientemente grande, se añadieron 100 mL de agente dispersante (disolución de hexametáfosfato sódico 37 g L^{-1} y carbonato sódico 7.94 g L^{-1}) y 100 mL de agua desionizada. Se agitó ligeramente con una varilla de vidrio para hacer la mezcla homogénea y se dejó en reposo durante 16 horas (dispersión química con sodio). A continuación se batió la muestra durante 5 minutos con una batidora eléctrica (dispersión física violenta). Una vez realizada la dispersión y obtenida la individualización de las partículas, se transvasó el contenido a un cilindro de sedimentación de 1 L enrasando a dicho volumen con agua desionizada. A continuación el cilindro se volteó varias veces, añadiendo unas gotas de alcohol amílico para evitar la aparición de espuma que dificultaría la lectura de la densidad. Se introdujo cuidadosamente un densímetro (PROTON ASTM-E 100), calibrado a 20°C y con una escala de 0 a 60 g L^{-1} , tomando la primera lectura de densidad a los 40 segundos (limo y arcilla en suspensión). Se sacó cuidadosamente el densímetro para no alterar el proceso de sedimentación y se tomó la temperatura de la suspensión insertando un termómetro. A las dos horas de haber iniciado el proceso se volvió a introducir el densímetro para tomar la lectura de densidad (arcilla en suspensión) y de temperatura. La lectura de la temperatura es necesaria pues, como se ha mencionado anteriormente, el densímetro está calibrado a 20°C , de modo que a la hora de hacer los cálculos hay que tener en cuenta el efecto de la temperatura introduciendo un factor de corrección. Igualmente es necesario tomar la lectura de un blanco en cada momento (cilindro de sedimentación con 100 mL de agente dispersante enrasado a 1 L con agua desionizada) para corregir las medidas realizadas a las muestras de suelo. La fórmula usada para calcular los porcentajes de arena, limo y arcilla fue la siguiente:

$$\% = \frac{[(R + [0.36 \times (20 - T)]) \text{ ó } (R_L + [0.36 \times (20 - T)])] \times 100}{\text{peso muestra (g)}}$$

R = lectura del densímetro en cada momento

R_L = lectura del densímetro en el blanco

T = temperatura (en grados centígrados)

$0.36 \times (20 - T)$ = factor de corrección por la temperatura

No obstante, este método de determinación de la granulometría posee algunas limitaciones que hay que tener en cuenta a la hora de interpretar los resultados ya que no existe un pretratamiento de las muestras donde se elimine la materia orgánica, los óxidos de Fe, los carbonatos, las sales y el yeso. La materia orgánica, los óxidos de Fe y los carbonatos actúan como cementantes entre partículas, por otro lado las sales solubles o el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pueden provocar la floculación de las arcillas durante la sedimentación (Gee y Bauder, 1986), de modo que si todos estos componentes no se eliminan antes de la determinación granulométrica el resultado puede no ser exacto. Sin embargo, la ausencia de un tratamiento para eliminar estas sustancias tiene sus ventajas, ya que los datos obtenidos reflejarán de forma más real las condiciones naturales del campo (Gee y Bauder, 1986).

La fracción *lábil* de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en los suelos se extrajo con HCl 1 N de acuerdo al método descrito por Carral et al. (1995). Básicamente consistió en una agitación a temperatura ambiente de 2.5 g de suelo seco tamizado con 100 mL de HCl 1 N durante 2 horas. Tras filtrar a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 μm de diámetro de poro), se determinó el contenido de As, Cd, Cu, Mn y Pb mediante un espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS Agilent 7500A) y el de Zn en un espectrómetro de absorción atómica (UNICAM 969). Esta fracción comprende los metales débilmente unidos al suelo y aquéllos más fácilmente disponibles para los organismos (Carral et al., 1995).

Una porción de cada una de las muestras de suelo tamizadas a 2 mm se molió en un mortero de ágata (Retsch RM100) hasta obtener un polvo fino en el que se determinó el contenido de carbonato cálcico total o equivalente, de carbono orgánico total (COT), de nitrógeno total y de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn totales.

El carbonato cálcico total o equivalente se determinó por el método del calcímetro Bernard (Hulseman, 1966; Muller y Gastner, 1971), utilizando ácido clorhídrico 4 N para disolverlo.

El carbono orgánico total se determinó con un analizador automático (TOC-V_{CSH} Shimadzu). El nitrógeno total (nitrógeno Kjeldahl) se extrajo a partir de la digestión-hidrólisis a 400 °C durante 60 minutos de 1 g de suelo seco molido en presencia de una mezcla catalizadora de sulfato potásico, sulfato de cobre (II) y selenio, con 5 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, según el método que describe Duchaufour (1975). El contenido de la digestión se destiló en un destilador de nitrógeno Pro-Nitro II (Selecta) a pH alcalino alcanzado con NaOH al 35 % y después se valoró con HCl 0.1 M en un valorador automático Metrohm 702 SM Tritino.

Para determinar el contenido total de As y metales pesados (Cd, Cu, Mn, Pb y Zn) en el suelo se utilizó el método 3052 de la Agencia del Medio Ambiente de los Estados Unidos (USEPA, 1996). Dicho procedimiento consistió en una digestión en microondas (ETHOS Touch Control) en recipientes cerrados de teflón PFA (resina perfluoroalcóxido) conteniendo 0.5 g de suelo molido con 9 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃) y 3 mL de ácido fluorhídrico concentrado (HF). Los tubos se sometieron a un programa combinado de tiempo-temperatura (5 minutos para alcanzar 180 °C, 10 minutos a esa temperatura y finalmente 60 minutos de enfriamiento). Una vez digeridas las muestras, las disoluciones obtenidas se filtraron a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 µm de diámetro de poro) enrasando al volumen adecuado con ácido bórico (H₃BO₃) al 5 %. Mn, Pb, Zn se midieron en un espectrómetro de absorción atómica (UNICAM 969); As, Cd y Cu en un ICP-MS (Agilent 7500A).

4.2.3. PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE PLANTA

Una vez en el laboratorio, se separaron las diferentes partes vegetales, lavándolas sucesivamente con agua de grifo, desionizada y Milli-Q -18 MΩ·cm- (Millipore Milli-QR academic A10, módulo de ultrapurificación Millipore QuantumR EX 10); se secaron en estufa a 80 °C y se molieron con un molinillo automático (IKA A11 basic).

El material vegetal se sometió al método de mineralización por vía seca propuesto por Ybáñez et al. (1991) con algunas modificaciones, como se explica a continuación: a los crisoles conteniendo 0.25 g de material vegetal seco y molido se

añadieron 5 mL de HNO₃ concentrado y 1 mL de agente coadyuvante (Mg(NO₃)₂·6H₂O al 20 % m/v y MgO al 2 % m/v), en este orden, mezclando bien la suspensión obtenida. El ácido nítrico ayuda a dispersar la muestra en la suspensión del agente coadyuvante, elimina las proyecciones durante el paso posterior de secado en un baño de arena y evita las pérdidas de muestra por combustión durante la calcinación. Además, se impide la volatilización del arsénico en forma de tricloruro ya que, al añadirse en exceso el ácido nítrico, se asegura la eliminación del cloruro mediante su volatilización en forma de cloruro de nitrosilo (Ybáñez et al., 1992). La mezcla magnesiana aumenta la velocidad de oxidación de la materia orgánica, previene la pérdida de As en forma de cloruros y oxiclорuros volátiles y permite la formación de una ceniza esponjosa que es fácilmente disuelta (Ybáñez et al., 1992; Damkröger et al., 1997). Después de la desecación de la mezcla en el baño de arena, el residuo, totalmente seco, se calcinó en un horno-mufla (HOBERSAL HK-11) usando una rampa de temperatura hasta llegar a un máximo de 450 °C, que se mantuvo un mínimo 12 horas. Si la ceniza obtenida no había alcanzado un color totalmente blanco (indicativo de una total digestión y mineralización de la materia orgánica) se volvía a repetir el proceso a partir del baño de arena añadiendo nuevamente 5 mL de HNO₃ concentrado. Las cenizas procedentes de las muestras mineralizadas se disolvieron con ácido nítrico 0.6 N, añadiendo inicialmente unas gotas de nítrico concentrado para facilitar su disolución; a continuación se filtraron a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 µm de diámetro de poro) enrasando con ácido nítrico 0.6 N al volumen adecuado. La determinación de los metales pesados (Cd, Cu, Mn, Pb y Zn) y As se realizó en un ICP-MS (Agilent 7500A).

4.2.4. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE RIZOCONCRECIONES

Para tratar de identificar y aislar de las rizoconcreciones se utilizaron solamente dos muestras de suelo contaminado de la Marina del Carmolí, localizadas en zonas de vegetación monoespecífica (*Phragmites australis* o *Sarcocornia fruticosa*), de modo que las raíces presentes en cada muestra correspondieron a una única especie. Se prefirió esta opción pues el elevado número de puntos de muestreo hicieron imposible un estudio detallado de las raíces de todas las especies. Además, y como se comentó en el Capítulo 1, estas estructuras no están presentes en todas las especies, desarrollándose solamente en aquellas que están activas todo el año y que liberan oxígeno por las raíces de forma continua (Sundby et al., 1998). Por eso se decidió usar estas dos especies, pues

la presencia de estas estructuras es más probable debido a que se localizan en zonas encharcadas donde la difusión radial de oxígeno debe ser más acentuada. Esta parte del trabajo se realizó en el INRB/IPIMAR (Instituto Nacional de Recursos Biológicos-IPIMAR) de Lisboa (Portugal).

Una vez en el laboratorio, las muestras se colocaron en un tamiz, añadiendo agua Milli-Q para limpiar las raíces. El suelo obtenido del lavado se recogió en recipientes adecuados, secándolo a 40 °C en estufa y moliéndolo con un mortero manual de ágata.

La identificación de las rizoconcreciones se realizó con una lupa, separándolas de las raíces con unas pinzas. Se molieron con el mortero manual de ágata y se sometieron al mismo proceso de digestión que las muestras de suelo (Rantala y Loring, 1975, 1977). Aproximadamente 100 mg de material (suelo o rizoconcreción molidos) se pesaron en bombas de teflón, añadiendo 1 mL de *Aqua-Regia* y 6 mL de HF concentrado; una vez cerrados los recipientes, se realizó una digestión de 1 hora en una estufa a 100 °C. A continuación, la disolución de la digestión se transvasó a recipientes adecuados, se añadieron 5.6 g de H_3BO_3 , agitando para disolverlo y enrasando con agua Milli-Q al volumen adecuado. En esta disolución se determinaron los niveles de Fe, Mn, Pb y Zn en suelo y rizoconcreciones mediante espectrometría de absorción atómica de llama (Perkin Elmer, AAnalyst 100), y los niveles de Cu y Cd en rizoconcreciones mediante espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (Perkin Elmer, AAnalyst 600).

Los niveles de Cu y Cd en suelo se determinaron mediante un ICP-MS (Thermo Elemental, X-Series). En este caso el procedimiento fue algo distinto: una vez finalizado el proceso de digestión comentado anteriormente, el contenido de las bombas se transvasó a tubos de teflón, calentando a 90 °C en un bloque calefactor (DigiPrep) hasta obtener una sequedad total. A continuación se adicionaron 5 mL de agua Milli-Q y 1 mL de HNO_3 concentrado para redissolver el material seco, manteniendo una temperatura en el bloque calefactor de 75 °C durante 20 minutos. Se añadieron 20 mL de agua Milli-Q, manteniendo la temperatura a 90 °C durante otros 20 minutos. Una vez enfriados los tubos, su contenido se transvasó a matraces aforados, enrasando al volumen adecuado con agua Milli-Q y realizando las diluciones pertinentes para la medición en el ICP-MS.

4.2.5. CONTROL DE LA CALIDAD ANALÍTICA

La precisión de los métodos se testó mediante el análisis de los materiales de referencia CTA-VTL-2 (Dybczy ski et al., 1997) y CRM027-050 (Resource Technology Corporation, USA), correspondiendo a hojas de tabaco de Virginia y a un suelo respectivamente. Los resultados estuvieron en concordancia con los valores certificados y las desviaciones estándar fueron bajas, mostrando una buena repetibilidad (Tablas 4.5 y 4.6). El número de repeticiones usadas fue de cinco.

Las diluciones se realizaron con HNO₃ hiperpuro al 1 %, preparado con agua Milli-Q. La fiabilidad de los equipos se comprobó introduciendo soluciones control cada 5-10 muestras. Para detectar una posible contaminación se introdujeron blancos con cada tanda de medida. Se utilizó material volumétrico de polietileno para todo el trabajo de laboratorio.

Tabla 4.5. Análisis del material de referencia certificado CTA-VTL-2 (hojas de tabaco de Virginia); n=5. (DE = desviación estándar; p.s. = peso seco).

Elemento	Valor certificado (media ± DE) en mg kg ⁻¹ p. s.	Valor obtenido (media ± DE) en mg kg ⁻¹ p. s.
As	0.969 ± 0.072	1.075 ± 0.153
Cd	1.52 ± 0.17	1.35 ± 0.09
Cu	18.2 ± 0.9	21.7 ± 0.8
Mn	79.7 ± 2.6	83.5 ± 3.4
Pb	22.1 ± 1.2	21.2 ± 0.7
Zn	43.3 ± 2.1	43.5 ± 2.7

Tabla 4.6. Análisis del material de referencia certificado CRM027-050 (suelo); n=5. (DE = desviación estándar; p.s. = peso seco).

Elemento	Valor certificado (media ± DE) en mg kg ⁻¹ p. s.	Valor obtenido (media ± DE) en mg kg ⁻¹ p. s.
As	12.4 ± 2.80	13.92 ± 2.84
Cd	12.0 ± 1.74	10.04 ± 1.27
Cu	9.87 ± 1.46	11.56 ± 1.38
Mn	259 ± 21.8	299.3 ± 13.8
Pb	51.9 ± 7.28	40.27 ± 7.95
Zn	51.3 ± 7.76	51.13 ± 4.64

4.2.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se llevó a cabo con el programa SPSS 15.0 (SPSS Corp., USA). Se realizaron correlaciones de Pearson (paramétricas) para determinar las

relaciones entre los parámetros físico-químicos de los suelos, y entre éstos y los niveles de metales pesados y As en las raíces de las plantas analizadas. La comparación entre grupos se llevó a cabo con la prueba de la T de student.

Con el fin de mostrar de forma más visual la variabilidad de condiciones presentes en los suelos de ambos saladares, se realizó un análisis de gradientes. Este consistió en un análisis de componentes principales (PCA) utilizando el programa CANOCO v4.02 (Ter Braak y Smilauer, 1999). El PCA es una técnica de ordenación que construye variables teóricas que minimizan el total de suma residual de cuadrados ajustando líneas rectas a los datos de especies. Este procedimiento puede aplicarse a variables ambientales en el papel de especies (Ter Braak y Smilauer, 1999). Los resultados suelen presentarse en diagramas de ordenación que incluyen flechas que representan a las especies (o variables ambientales) y los puntos los sitios de muestreo. El análisis se realizó centrado y estandarizado por especies (en este caso variables ambientales en el papel de especies) según las recomendaciones de Jogman et al. (1995) y Ter Braak y Smilauer (1999) para datos edáficos.

4.3. RESULTADOS

4.3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS SUELOS

En las Tablas 4.7 y 4.8 se recogen los valores de los principales parámetros fisicoquímicos medidos en los suelos de ambos parajes. Las parcelas del saladar de Lo Poyo fueron más arenosas que las del Carmolí, donde el contenido de limo y arcilla fue generalmente mayor. El porcentaje de arena en el primero varió entre 91.82 % y 11.82 % (63.59 ± 22.18 % -media \pm desviación estándar-), mientras que en el segundo el máximo fue de 66.36 % y el mínimo 2.73 % (24.22 ± 17.69 %). En ambos saladares hubo zonas con contenido de carbonato cálcico despreciable, no obstante el promedio fue mayor, y más variable, en Lo Poyo (252.41 ± 227.54 g kg⁻¹) que en el Carmolí (33.10 ± 29.89 g kg⁻¹). Los valores medios de pH fueron, para el Carmolí, 7.24 ± 0.85 y para Lo Poyo 7.52 ± 0.55 , con un mínimo de 4.63 encontrado para el suelo no rizosférico de la parcela 4 en el Carmolí. La conductividad eléctrica varió en un amplio rango en ambos saladares (7.13 ± 3.55 dS m⁻¹ en el Carmolí y 6.99 ± 8.23 dS m⁻¹ en Lo Poyo), con el máximo (37.40 dS m⁻¹) y el mínimo (0.14 dS m⁻¹), ambos presentes en

este último saladar. La desviación estándar en Lo Poyo fue mucho mayor, lo que reflejó la existencia de ambientes muy diferentes en este paraje, con zonas de elevada salinidad en los suelos de textura fina, y las zonas arenosas de dunas donde la conductividad eléctrica fue muy baja. El contenido de carbono orgánico total del suelo fue muy variable, dependiendo de la especie y de la localización en particular, con un rango entre 0.86 y 101.03 g kg⁻¹ para Lo Poyo, y entre 4.14 y 59.86 para el Carmolí. En cuanto al contenido de nitrógeno total, las concentraciones medias y las variaciones fueron muy similares en ambos saladares (1.33 ± 1.04 g kg⁻¹ para el Carmolí y 1.41 ± 1.33 g kg⁻¹ para Lo Poyo), con un máximo de 6.24 g kg⁻¹ encontrado para el suelo rizosférico de *Arthrocnemum macrostachyum* en la parcela 1 de Lo Poyo.

La prueba de la T de student indicó diferencias significativas para el pH, el COT y los contenidos de arena, limo, arcilla y carbonato cálcico entre ambos saladares (p < 0.05), no así para la conductividad eléctrica y el nitrógeno total.

Tabla 4.7. Valores de los parámetros analizados en los suelos del saladar de la Marina del Carmolí; n = 52. (DE = desviación estándar; CE = conductividad eléctrica; Nt = nitrógeno total; COT = carbono orgánico total).

	pH	CE (dS m ⁻¹)	Nt (g kg ⁻¹)	COT (g kg ⁻¹)	arena (%)	limo (%)	arcilla (%)	CaCO ₃ (g kg ⁻¹)
media	7.24	7.13	1.33	18.13	24.22	46.43	29.34	33.10
DE	0.85	3.55	1.04	12.07	17.69	15.85	16.91	29.89
máximo	8.32	16.27	5.05	59.86	66.36	81.82	64.55	90.30
mínimo	4.63	2.41	0.31	4.14	2.73	21.82	8.18	0.64

Tabla 4.8. Valores de los parámetros analizados en los suelos del saladar de Lo Poyo; n = 74. (DE = desviación estándar; CE = conductividad eléctrica; Nt = nitrógeno total; COT = carbono orgánico total; n.d. = no detectado).

	pH	CE (dS m ⁻¹)	Nt (g kg ⁻¹)	COT (g kg ⁻¹)	arena (%)	limo (%)	arcilla (%)	CaCO ₃ (g kg ⁻¹)
media	7.52	6.99	1.41	29.58	63.59	22.08	14.33	252.41
DE	0.55	8.23	1.33	24.22	22.18	14.43	10.70	227.54
máximo	8.68	37.40	6.24	101.03	91.82	66.36	53.64	751.32
mínimo	5.74	0.14	0.34	0.86	11.82	2.73	2.73	n.d.

4.3.2. METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LOS SUELOS: CONTENIDOS TOTALES Y EXTRAÍDOS CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

Zn, Pb y Mn (expresados en g kg⁻¹) fueron los elementos más abundantes en ambos saladares, mientras que As, Cd y Cu (expresados en mg kg⁻¹) se encontraron en

menor concentración, tanto si se tienen en cuenta los contenidos totales como la fracción extraída con HCl 1 N. En relación a los contenidos totales (Tablas 4.9 y 4.11), los niveles máximos en el Carmolí fueron los siguientes: 34.5 g kg⁻¹ de Zn para el suelo rizosférico de *Halimione portulacoides* en la parcela 8, 21.4 g kg⁻¹ de Pb y 844 mg kg⁻¹ de As para el suelo rizosférico de *Phragmites australis* en la parcela 2, 5.4 g kg⁻¹ de Mn para el suelo rizosférico de *Tamarix boveana* en la parcela 1, 111 mg kg⁻¹ de Cd para el suelo rizosférico de *Halimione portulacoides* en la parcela 5, y 422 mg kg⁻¹ de Cu para el suelo rizosférico de *Tamarix boveana* también en la parcela 5. En cuanto a Lo Poyo, los valores más elevados fueron: 48.2 g kg⁻¹ de Zn y 116 mg kg⁻¹ de Cd para el suelo desnudo en la parcela 1, 18.4 g kg⁻¹ de Pb para el suelo rizosférico de *Arthrocnemum macrostachyum* en la parcela 2, 12.3 g kg⁻¹ de Mn para el suelo rizosférico de *Phragmites australis* en la parcela 1, 719 mg kg⁻¹ de As para el suelo rizosférico de *Elymus farctus* en la parcela 4 y 234 mg kg⁻¹ de Cu para el suelo rizosférico de *Arthrocnemum macrostachyum* en la parcela 1.

Respecto a la fracción extraída con HCl 1 N (Tablas 4.10 y 4.12), los valores más elevados en el Carmolí fueron los siguientes: 135 mg kg⁻¹ de As para el suelo rizosférico de *Lygeum spartum* en la parcela 1, 138 mg kg⁻¹ de Cd para el suelo rizosférico de *Halimione portulacoides* en la parcela 5, 224 mg kg⁻¹ de Cu para el suelo rizosférico de *Scirpus holoschoenus* en la parcela 5, 5.0 g kg⁻¹ de Mn para el suelo rizosférico de *Tamarix boveana* en la parcela 1, 7.1 g kg⁻¹ de Pb para el suelo rizosférico de *Asparagus stipularis* en la parcela 7 y 28.1 g kg⁻¹ de Zn para el suelo rizosférico de *Halimione portulacoides* en la parcela 5. En cuanto al saladar de Lo Poyo, los valores más elevados fueron: 206 mg kg⁻¹ de As y 10.8 g kg⁻¹ de Pb para el suelo no rizosférico de la parcela 5, 341 mg kg⁻¹ de Cd, 13.7 g kg⁻¹ de Mn y 114.5 g kg⁻¹ de Zn para el suelo rizosférico de *Phragmites australis* en la parcela 1, y 137 mg kg⁻¹ de Cu para el suelo rizosférico de *Arthrocnemum macrostachyum* en la parcela 1.

En este caso, la prueba de la T de student indicó, para todos los elementos menos para el Mn, diferencias significativas entre saladares ($p < 0.05$), tanto con los contenidos totales como los extraídos con HCl 1 N.

Tabla 4.9. Niveles totales de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en los suelos del saladar de la Marina del Carmolí; n = 52. (DE = desviación estándar).

	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
	(mg kg ⁻¹)			(g kg ⁻¹)		
media	397	39	211	2.1	9.4	15.3
DE	141	20	75	1.4	4.0	6.5
máximo	844	111	422	5.4	21.4	34.5
mínimo	168	3	89	0.1	3.1	4.4

Tabla 4.10. Niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn extraídos con HCl 1 N en los suelos del saladar de la Marina del Carmolí; n = 49. (DE = desviación estándar).

	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
	(mg kg ⁻¹)			(g kg ⁻¹)		
media	79	41	117	2.5	4.4	14.9
DE	27	24	49	1.6	1.4	6.7
máximo	135	138	224	5.0	7.1	28.1
mínimo	16	n.d.	16	0.004	0.9	0.7

Tabla 4.11. Niveles totales de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en los suelos del saladar de Lo Poyo; n = 74. (DE = desviación estándar).

	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
	(mg kg ⁻¹)			(g kg ⁻¹)		
media	312	22	107	2.4	7.1	8.7
DE	154	23	49	2.6	3.9	8.3
máximo	719	116	234	12.3	18.4	48.2
mínimo	91	3	22	0.1	2.4	1.6

Tabla 4.12. Niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn extraídos con HCl 1 N en los suelos del saladar de Lo Poyo; n = 72. (DE = desviación estándar).

	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
	(mg kg ⁻¹)			(g kg ⁻¹)		
media	41	23	33	2.3	3.0	8.4
DE	40	46	32	2.7	2.4	15.4
máximo	206	341	137	13.7	10.8	114.5
mínimo	5	n.d.	2	0.1	0.6	0.4

4.3.3. ANÁLISIS DE GRADIENTES

En el Carmolí (Figura 4.3), el gradiente principal (Eje 1) viene marcado por el pH y por el contenido en carbonato cálcico, Mn y As totales, mientras que el gradiente secundario (Eje 2) lo define fundamentalmente el porcentaje de arena. En este saladar, el PCA separa del resto a las parcelas 2 y 4 (las más directamente afectadas por los residuos mineros), correspondiendo con las zonas que presentan valores más bajos de pHs, carbonato cálcico, carbono orgánico y Mn totales, y mayor cantidad de As, Cu y Pb totales (cuadrante II del diagrama). Además, en estas zonas los porcentajes de arena

son bastante elevados. El resto de parcelas poseen valores similares de pH, aunque se observa un gradiente desde zonas con mayor contenido de carbonato cálcico (parcela 3) hasta otras donde los valores de este parámetro son menores (parcela 5), ésta última con contenidos de Cu y Pb totales similares a las parcelas 2 y 4.

En Lo Poyo (Figura 4.4), el gradiente principal lo definen las concentraciones de Pb, Mn y Zn (que aumentan hacia el lado positivo del eje 1) y el contenido de arena de los suelos, separando claramente las zonas más arenosas (parcelas 3, 4, 7, 8, 9 y 10) en el lado negativo del eje 1. Estas parcelas, a excepción de la 10, que se encuentra en el centro del cauce de la Rambla del Beal, están localizadas en las zonas de dunas paralelas a la playa de Lo Poyo. Dentro de ellas, existe un gradiente desde suelos con elevado contenido en carbonato cálcico y bajo en As, Cu y Fe, hacia el cuadrante III del diagrama, hasta suelos con bajo contenido en carbonato cálcico y alto en As, Cu y Fe (hacia el cuadrante II del diagrama). Las parcelas del interior del saladar (1, 2 y 5) se localizan en el cuadrante IV del PCA, y son zonas con bajo contenido en arena y elevado en arcilla, alta conductividad eléctrica, elevado contenido de Cd, Mn, Pb y Zn, y escaso contenido de carbonato cálcico.

Por tanto, el PCA muestra como en Lo Poyo existe una diferenciación muy clara entre ambientes arenosos con escasa salinidad y menor contenido de Cd, Mn, Pb y Zn, frente a zonas arcillosas muy salinas y con mayor concentración de estos metales. Sin embargo, en el Carmolí no existió una separación tan evidente entre diferentes ambientes (a excepción de las zonas más afectadas por los residuos mineros), tratándose más bien de un mosaico en el que los cambios de las condiciones edáficas son más progresivos.

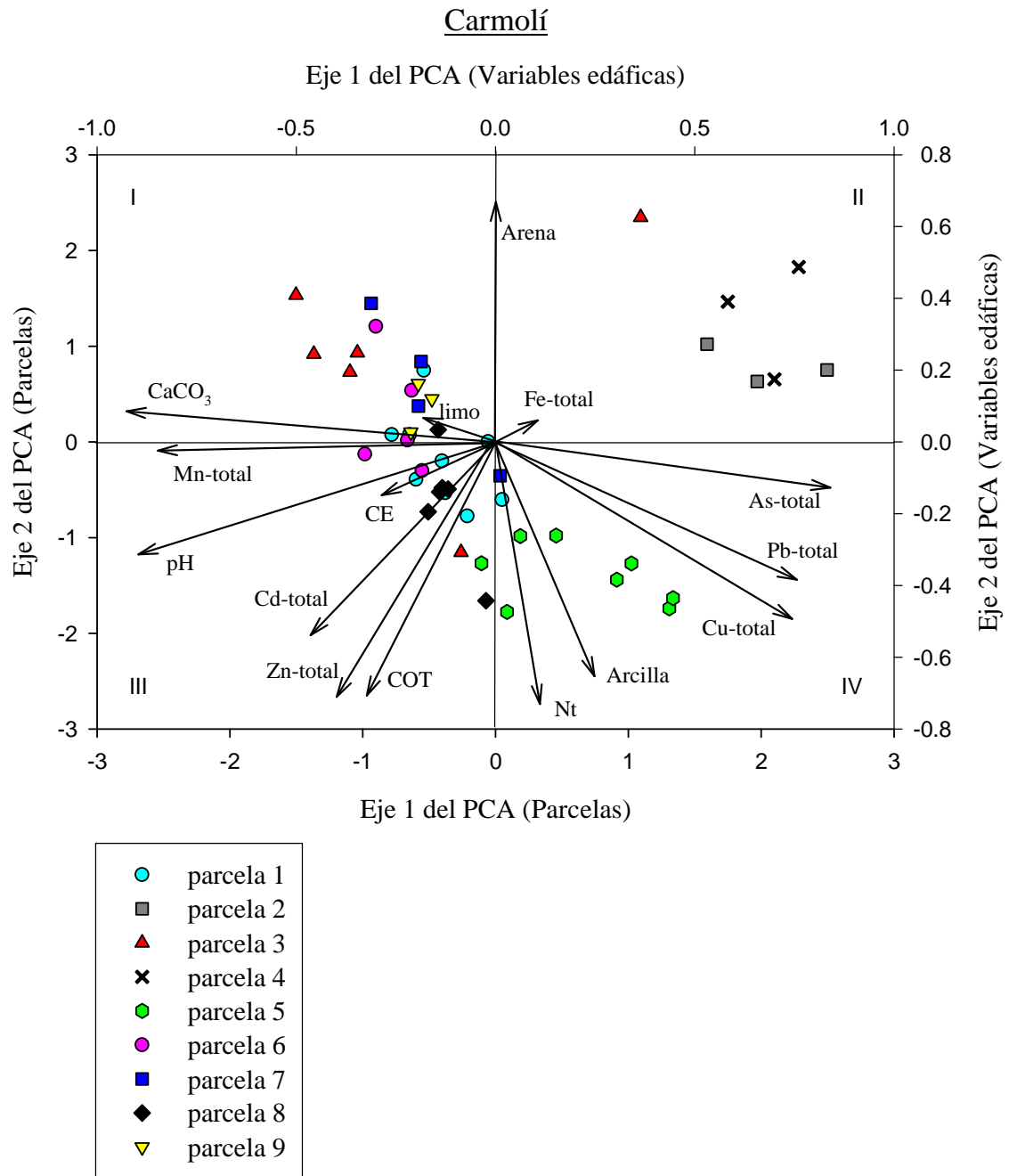


Figura 4.3. Análisis de componentes principales (PCA) aplicado a las características generales y a los contenidos totales de metales pesados y As en las parcelas localizadas en la Marina del Carmolí. El 32.5 % de la varianza la explica el eje 1 y el 21.4 % el eje 2.

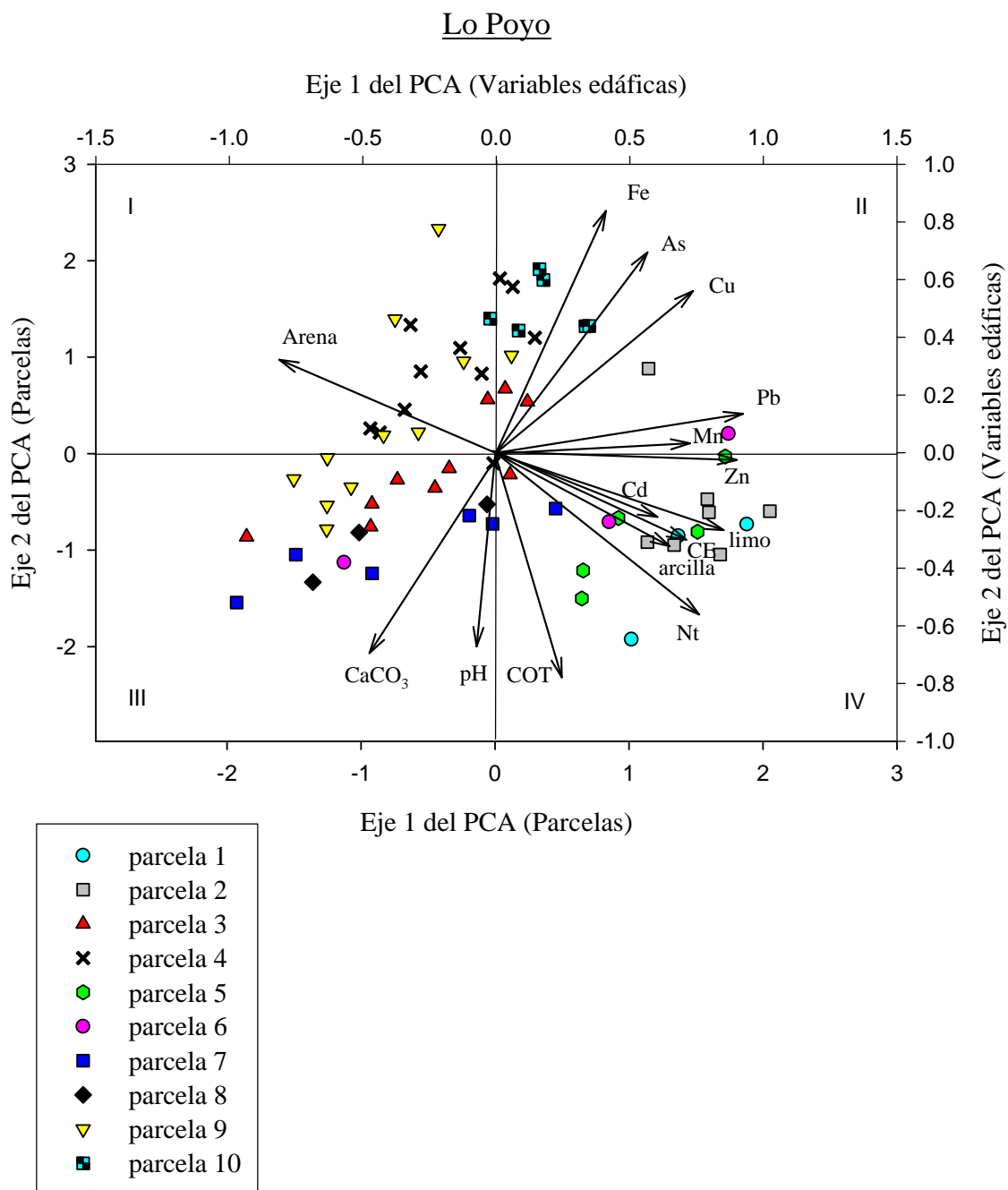


Figura 4.4. Análisis de componentes principales (PCA) aplicado a las características generales y a los contenidos totales de metales pesados y As en las parcelas localizadas en el saladar de Lo Poyo. El 52.3 % de la varianza la explica el eje 1 y el 24.4 % el eje 2.

4.3.4. RIZOCONCRECIONES

Se identificaron rizoconcreciones únicamente sobre las raíces de *Phragmites australis*. El diámetro de éstas fue inferior a 5 mm, presentándose solamente sobre las raíces más finas, y debido al escaso número obtenido, no se pudieron realizar repeticiones de las medidas. En la Tabla 4.13 se muestran las concentraciones de Fe,

Mn, Cd, Cu, Pb y Zn en las rizoconcreciones y en las muestras de suelo rizosférico donde se encontraron. Como puede observarse, los niveles de Fe, Zn y Cd fueron superiores en las rizoconcreciones en comparación con el suelo; en cambio, Pb y Mn presentaron valores parecidos y Cu claramente inferior.

Tabla 4.13. Contenidos de Cd y Cu (en mg kg⁻¹), Mn, Pb, Zn y Fe (en g kg⁻¹) en rizoconcreciones de *Phragmites australis* en la Marina del Carmolí y en el suelo rizosférico asociado.

	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Fe
	(mg kg ⁻¹)		(g kg ⁻¹)			
Suelo	19	314	1.5	7.5	27.1	141.8
Rizoconcreciones	39	170	1.4	6.7	41.3	230.4

4.3.5. NIVELES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LA VEGETACIÓN

El orden de acumulación de metales fue, para ambos saladares, aproximadamente el siguiente: hojarasca > raíz > rizoma > tallo verde > tallo leñoso é hojas.

Los niveles promedio de metales pesados y As (en peso seco) estuvieron entre valores por debajo de los límites de detección hasta tan elevados como 1802 ± 407 mg kg⁻¹ de Zn y 1788 ± 932 mg kg⁻¹ de Pb en raíces de *Phragmites australis* en El Carmolí (Figuras 4.5 a 4.12). La acumulación fue muy variable entre especies, partes de plantas y elementos, sin poder detectarse ningún patrón claro. Sin embargo, se puede generalizar que, para ambos saladares, el orden de acumulación en las raíces fue Zn > Pb > Mn >> Cu > Cd é As, con *P. australis* y *Juncus maritimus* como las especies que mayor cantidad de metales presentaron en el Carmolí y Lo Poyo respectivamente.

De forma general, el contenido de metales pesados y As en los tallos verdes fue mayor que el de los tallos leñosos y hojas (Figuras 4.5 a 4.12). En cuanto a los tallos verdes, el contenido máximo fue de 817 ± 238 mg kg⁻¹ de Zn para *Atriplex halimus* en el Carmolí. En cuanto al tallo leñoso, la concentración más elevada fue de 598 ± 126 mg kg⁻¹ de Zn para *Sporobolus pungens* en Lo Poyo. Respecto a las hojas, presentes en muy pocas especies de ambos saladares, la mayor acumulación se presentó para *Limonium cossonianum* en el Carmolí con 314 ± 233 mg kg⁻¹ de Zn. Tanto en tallo verdes y

leñosos como en hojas la acumulación de As, Cd y Cu fue menor que la de Mn, Pb y Zn.

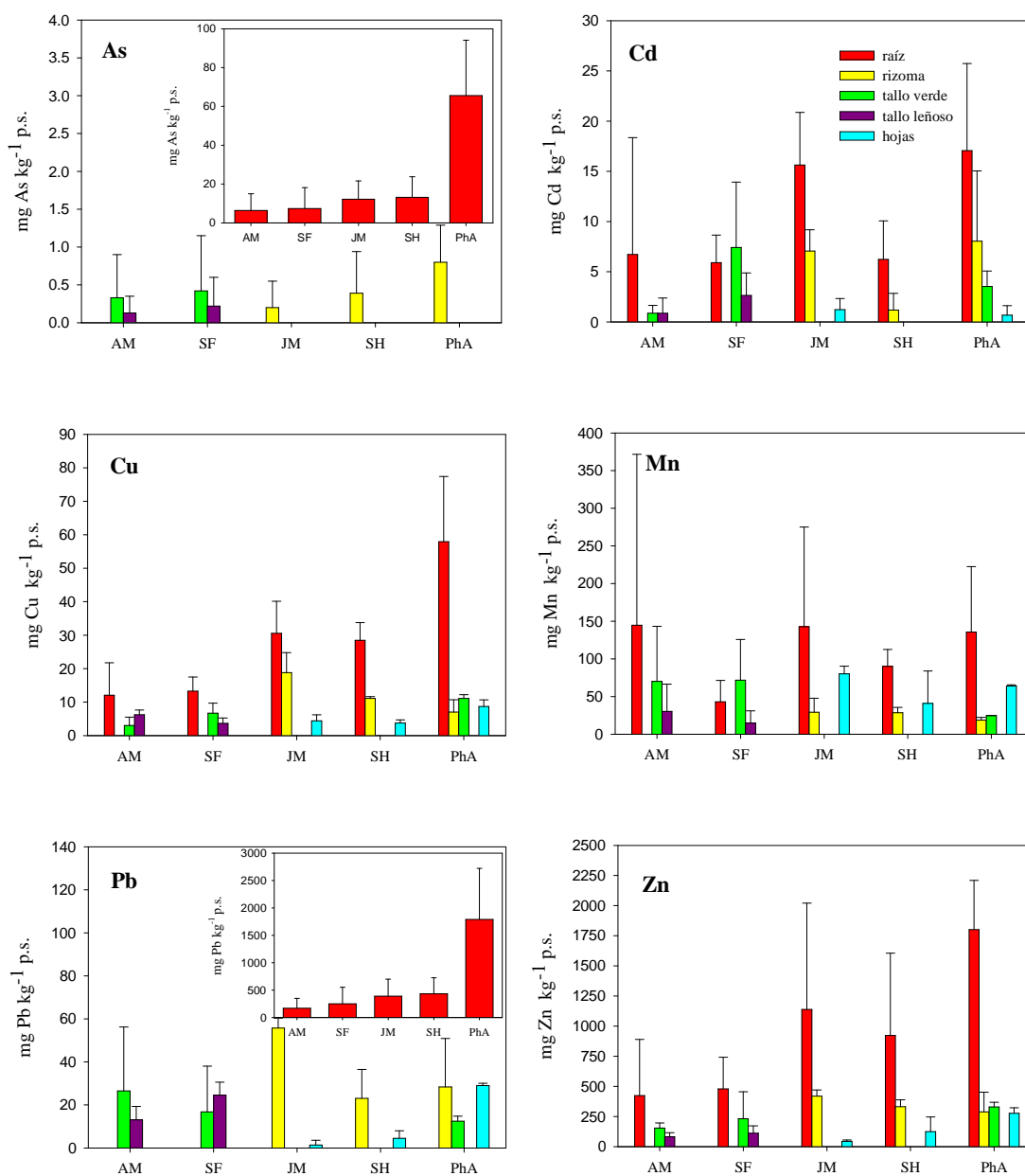


Figura 4.5. Contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de las especies de plantas de la **Marina del Carmolí** pertenecientes a los almarjales y pastizales salinos (en mg kg⁻¹ peso seco -p.s.-). (AM = *Arthrocnemum macrostachyum*, SF = *Sarcocornia fruticosa*, JM = *Juncus maritimus*, SH = *Scirpus holoschoenus*, PhA = *Phragmites australis*). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n=3). Para cada especie, los huecos sin columna indican elemento no detectado.

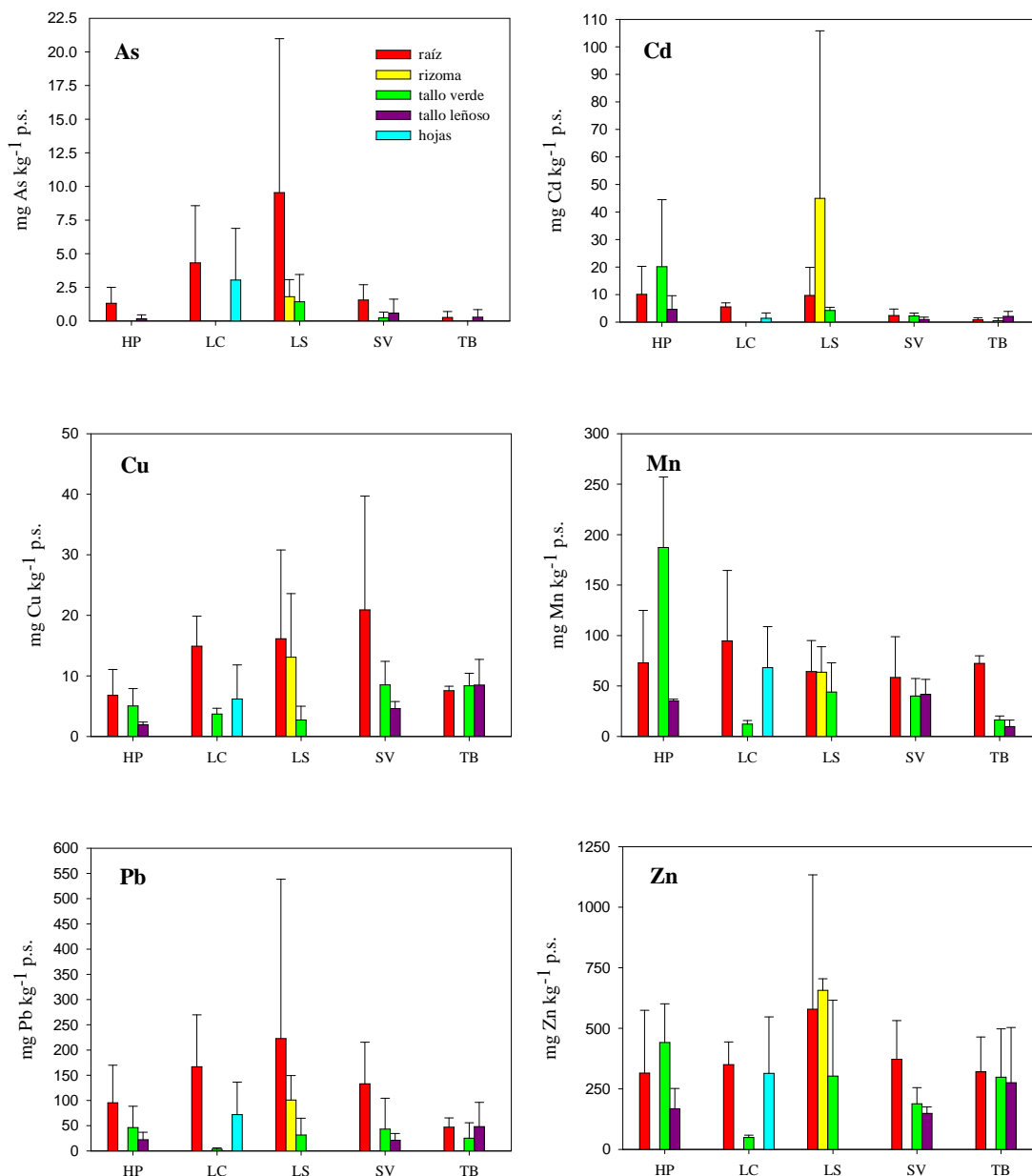


Figura 4.6. Contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de las especies de la **Marina del Carmolí** pertenecientes a los matorrales halófitos, albardinales y árboles (en mg kg⁻¹ peso seco -p.s.-). (HP = *Halimione portulacoides*, LC = *Limonium cossonianum*, LS = *Lygeum spartum*, SV = *Suaeda vera*, TB = *Tamarix boveana*). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n=3). Para cada especie, los huecos sin columna indican elemento no detectado.

En cuanto a la hojarasca, solamente se pudo recoger bajo la especie *Atriplex halimus* para el Carmolí, y bajo las dos especies arbóreas, *Tamarix boveana* y *Tamarix canariensis*, para Lo Poyo. Normalmente los valores de metales encontrados en la hojarasca de cada saladar fueron los más elevados teniendo en cuenta cualquier tejido de cualquiera de las especies. El valor máximo se encontró en la hojarasca de *Atriplex*

halimus, especie recogida únicamente en el Carmolí, para el Zn ($4752 \pm 3129 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figuras 4.7 y 4.9).

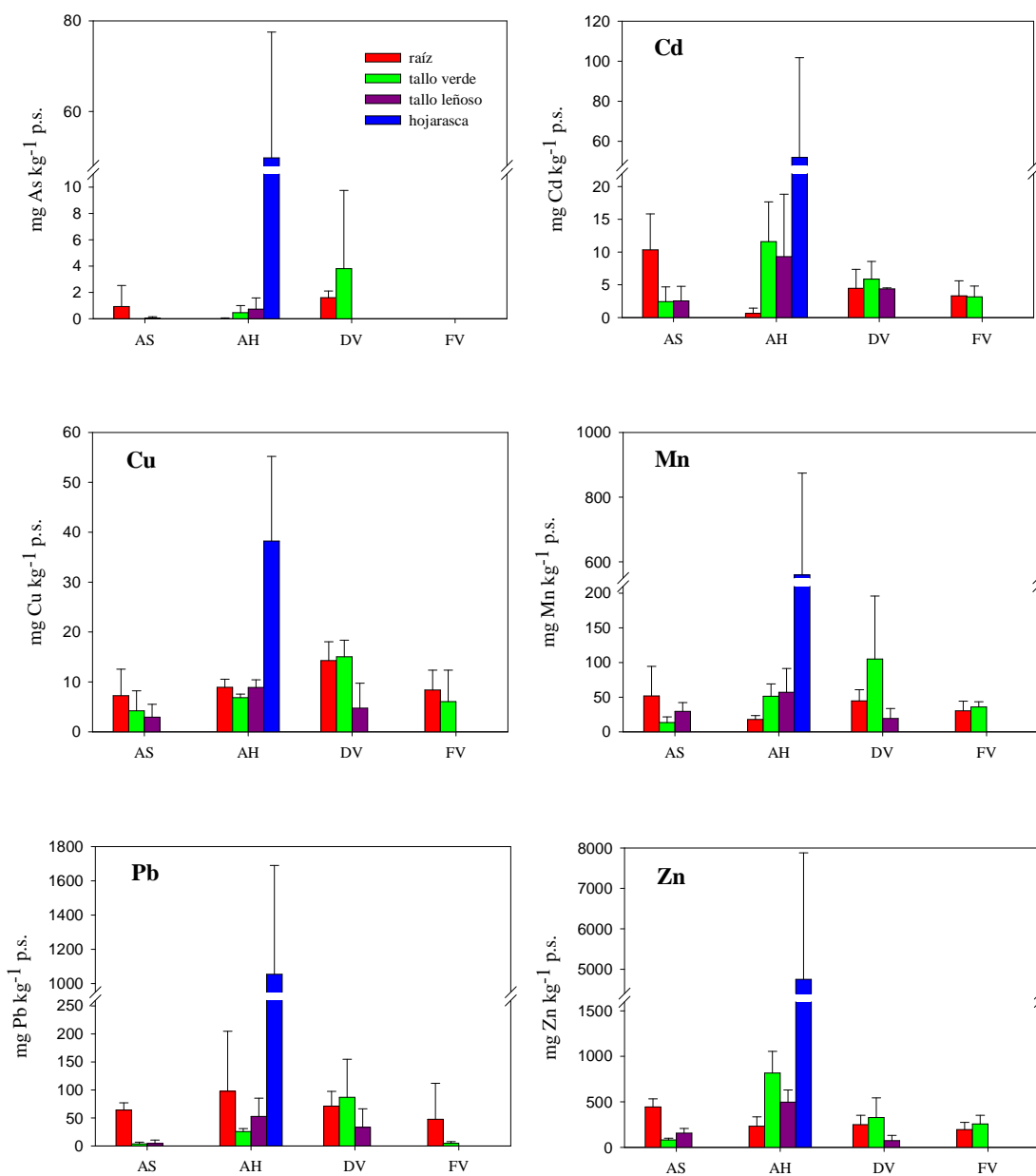


Figura 4.7. Contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de las especies de plantas de la **Marina del Carmolí** que no pertenecen a ninguna de las formaciones vegetales anteriores (en mg kg^{-1} peso seco -p.s.-). (AS = *Asparagus stipularis*, AH = *Atriplex halimus*, DV = *Dittrichia viscosa*, FV = *Foeniculum vulgare*). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n=3). Para cada especie, los huecos sin columna indican elemento no detectado.

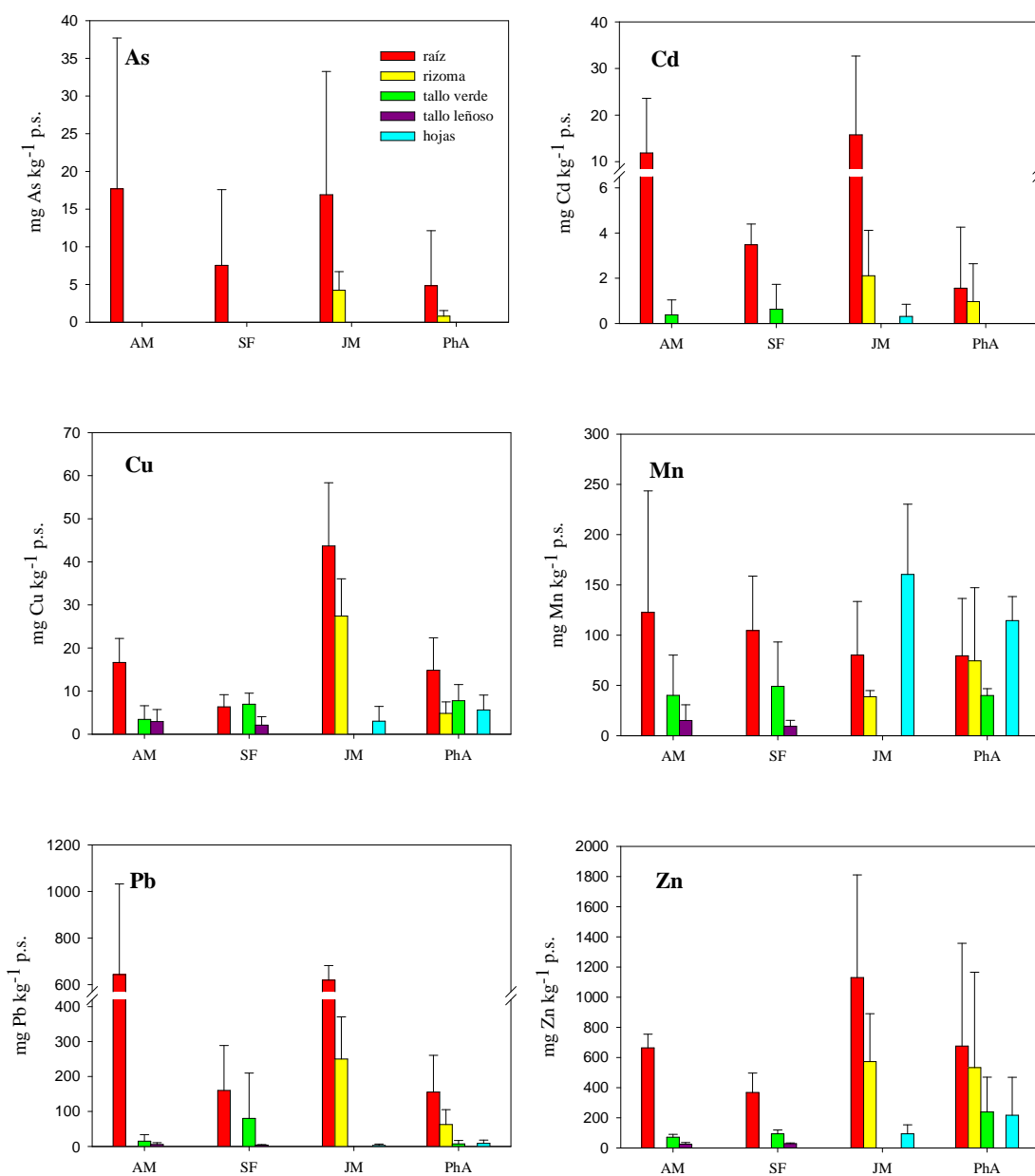


Figura 4.8. Contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de las especies de plantas del saladar de **Lo Poyo** pertenecientes a los almarjales y pastizales salinos (en mg kg⁻¹ peso seco -p.s.-). (AM = *Arthrocnemum macrostachyum*, SF = *Sarcocornia fruticosa*, JM = *Juncus maritimus*, PhA = *Phragmites australis*). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n=3). Para cada especie, los huecos sin columna indican elemento no detectado.

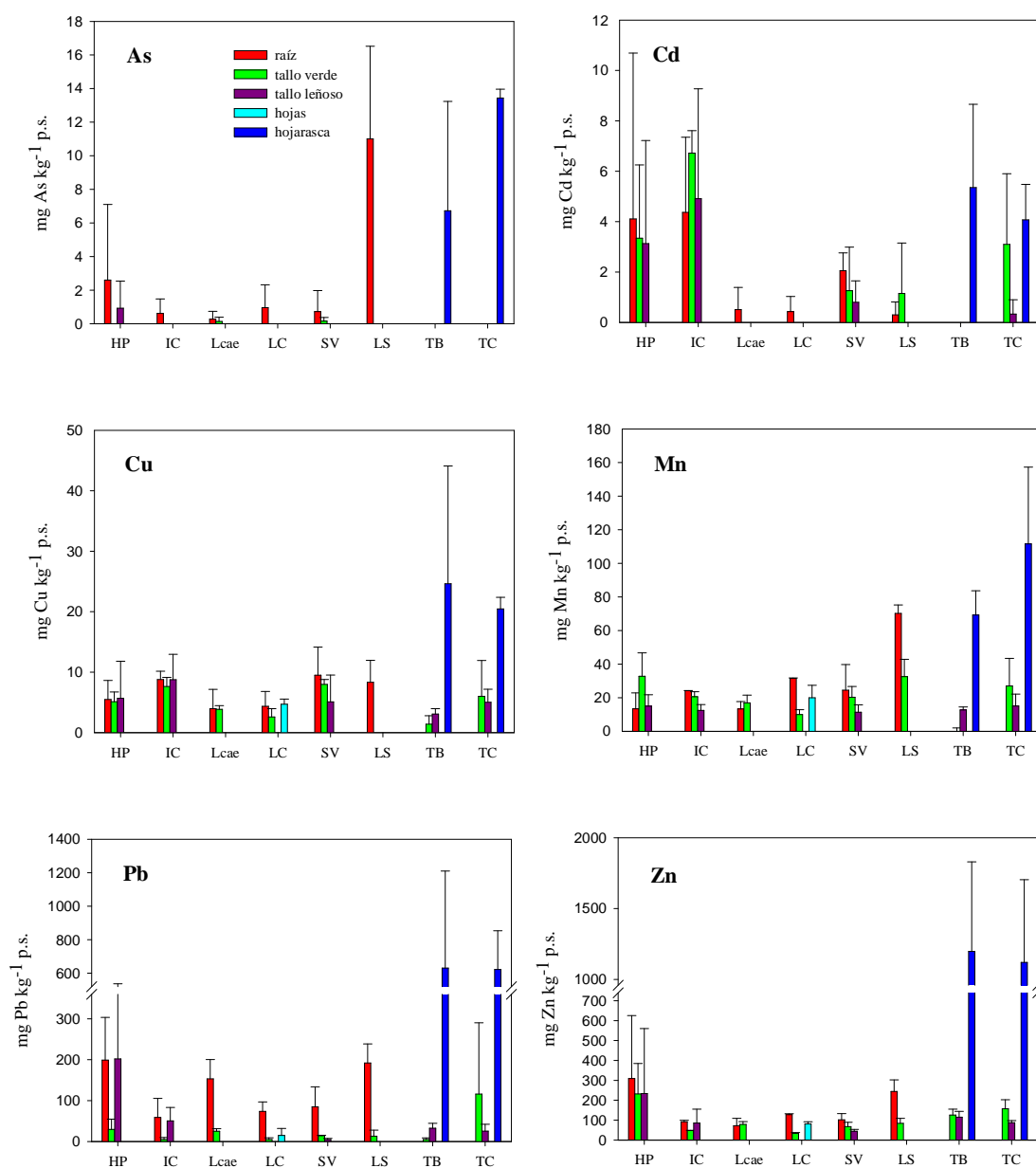


Figura 4.9. Contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de las especies de plantas del saladar de **Lo Poyo** pertenecientes a los matorrales halófitos, albardinales y árboles (en mg kg⁻¹ peso seco -p.s.-). (HP = *Halimione portulacoides*, IC = *Inula crithmoides*, Lcae = *Limonium caesium*, LC = *Limonium cossonianum*, LS = *Lygeum spartum*, SV = *Suaeda vera*, TB = *Tamarix boveana*, TC = *Tamarix canariensis*). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n=3). Para cada especie, los huecos sin columna indican elemento no detectado.

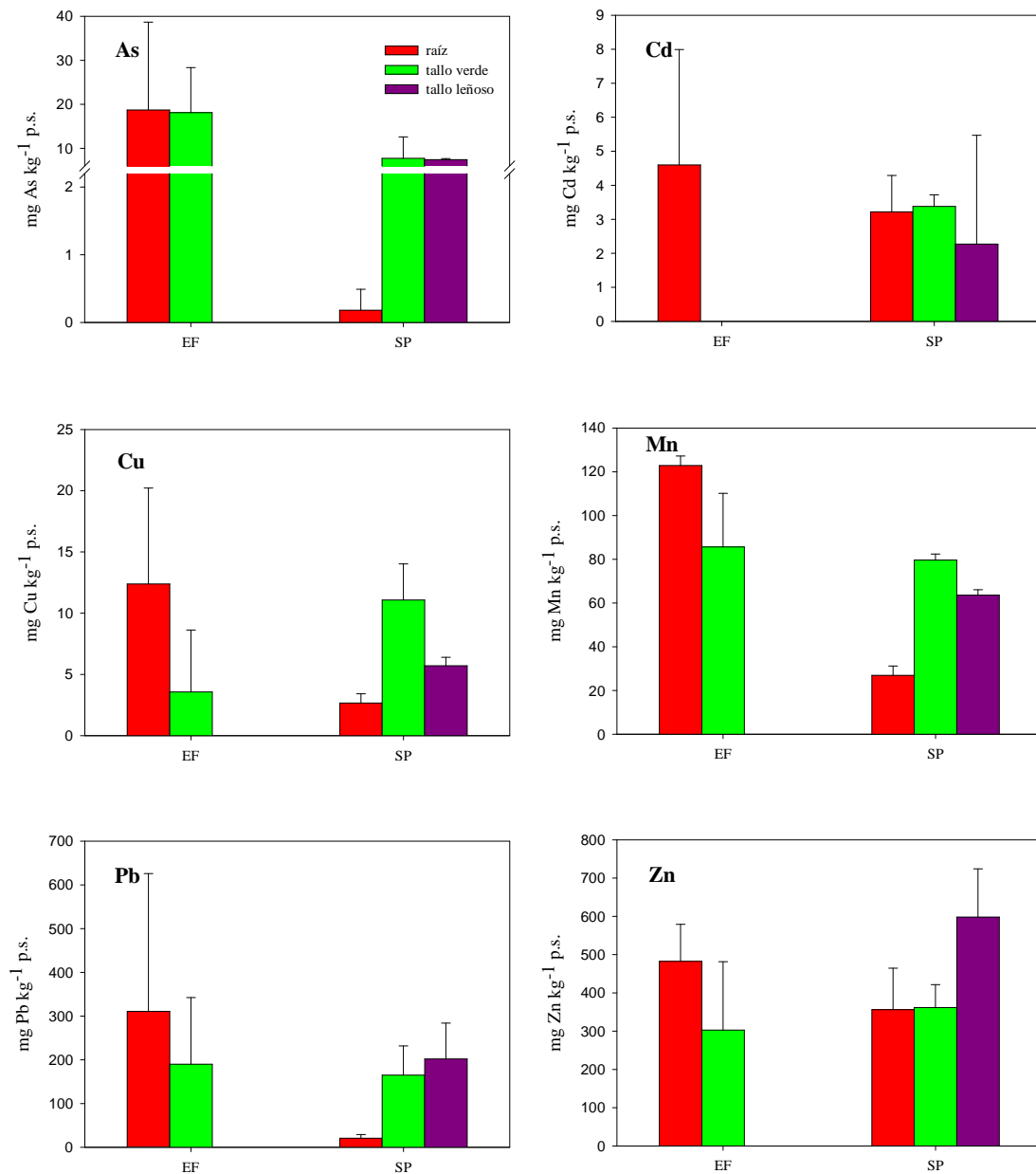


Figura 4.10. Contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de las especies del saladar de **Lo Poyo** pertenecientes a los pastizales de dunas (en mg kg⁻¹ peso seco -p.s.-). (EF = *Elymus farctus*, SP = *Sporobolus pungens*). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n=3). Para cada especie, los huecos sin columna indican elemento no detectado.

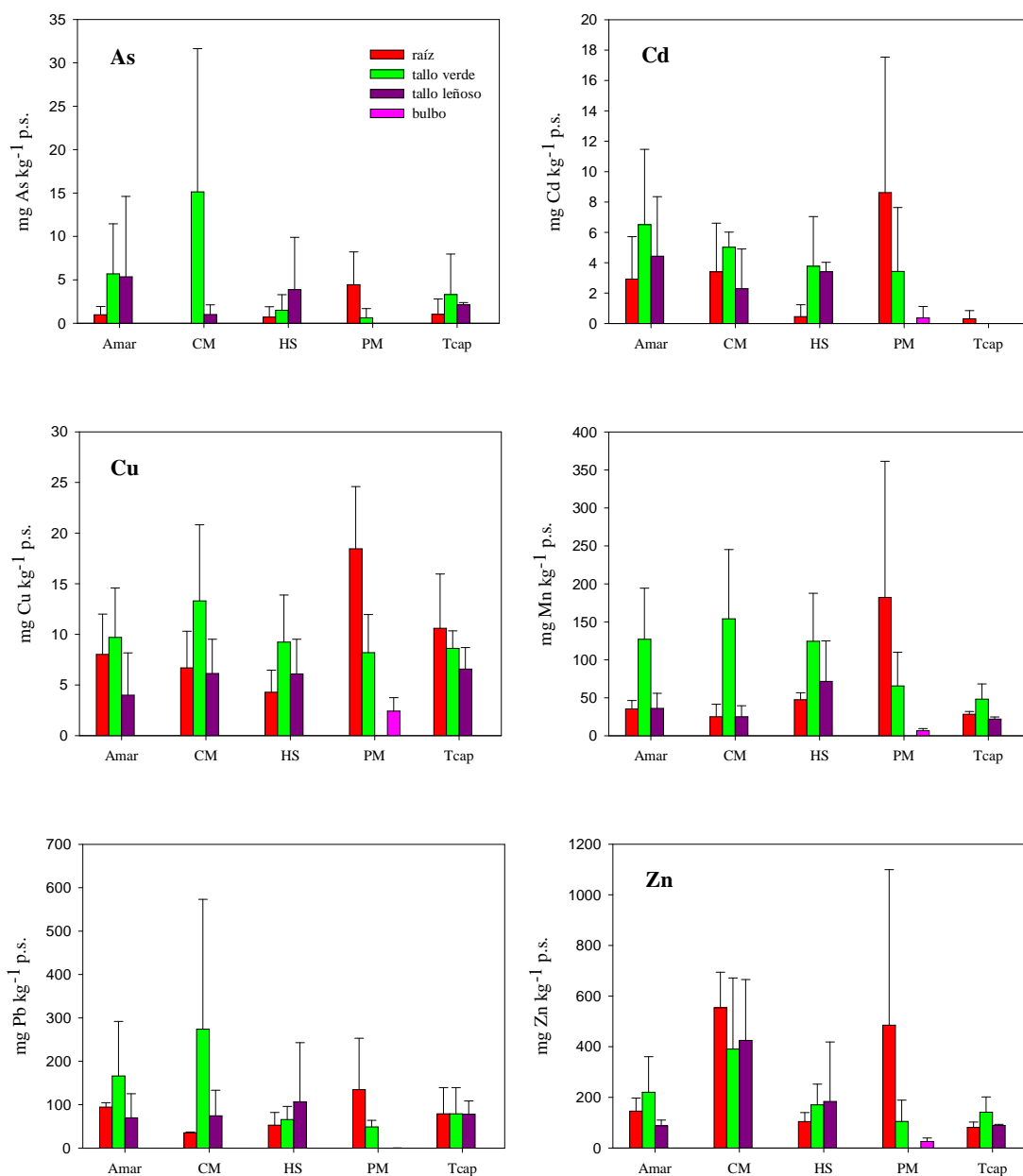


Figura 4.11. Contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes diferenciadas para las especies del saladar de **Lo Poyo** pertenecientes a los tomillares de dunas. (Amar = *Asteriscus maritimus*, CM = *Crucianella maritima*, HS = *Helicrysum stoechas*, PM = *Pancratium maritimum*, Tcap = *Teucrium capitatum*). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n=3). Para cada especie, los huecos sin columna indican elemento no detectado.

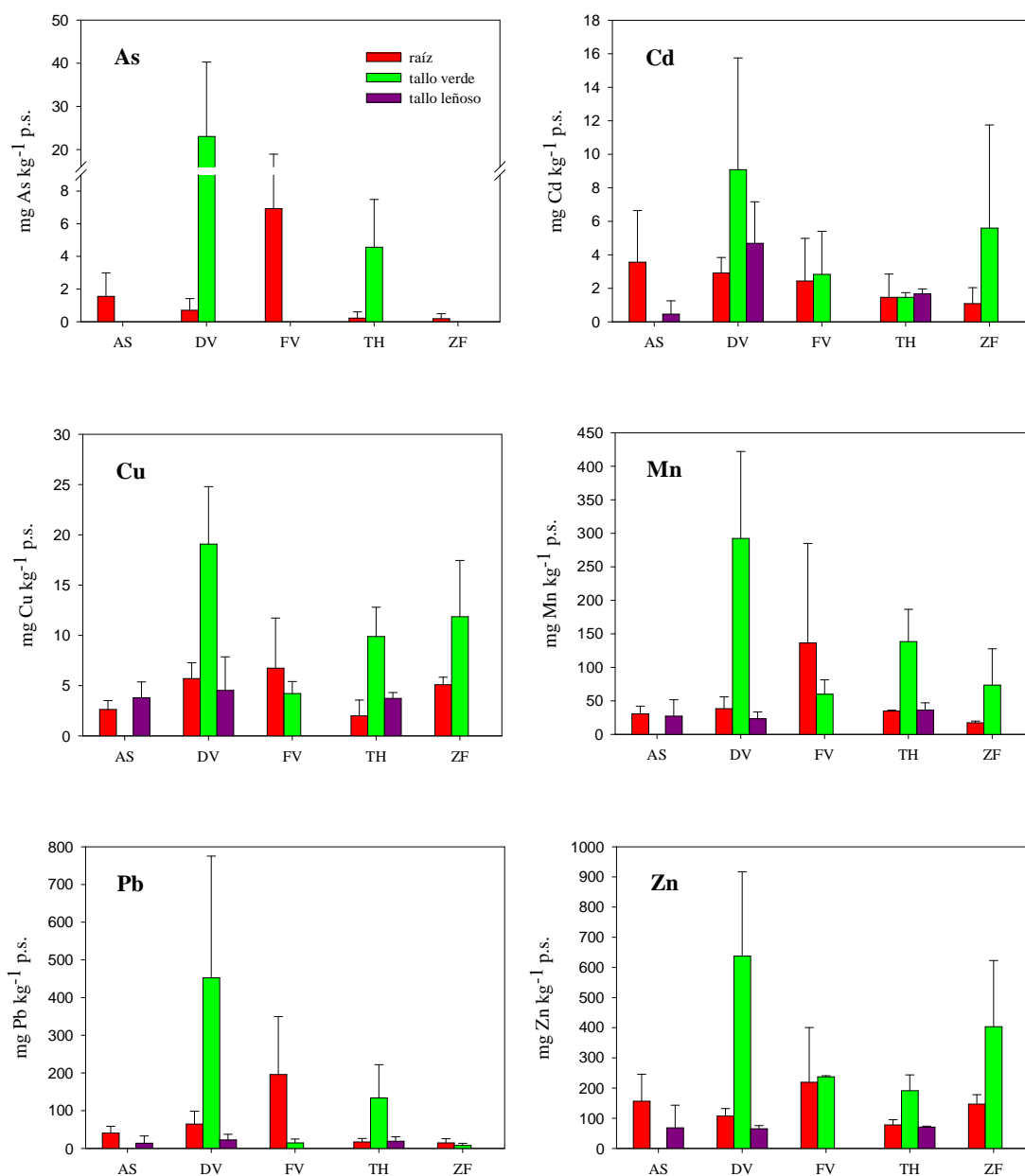


Figura 4.12. Contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de las especies de plantas del saladar de **Lo Poyo** que no pertenecen a ninguna de las formaciones vegetales anteriores (en mg kg⁻¹ peso seco -p.s.-). (AS = *Asparagus stipularis*, DV = *Dittrichia viscosa*, FV = *Foeniculum vulgare*, TH = *Thymelaea hirsuta*, ZF = *Zygophyllum fabago*). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n=3). Para cada especie, los huecos sin columna indican elemento no detectado.

4.4. DISCUSIÓN

4.4.1. NIVELES DE CONTAMINACIÓN EN LOS SUELOS

Aunque recientemente la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, en colaboración con la Universidad de Murcia, ha publicado los niveles genéricos de referencia de metales pesados en los suelos de esta Región (Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007), adaptados a los criterios que especifica el Real Decreto 9/2005 de 14 de enero, se especifica, textualmente, que no se ha considerado òla denominada zona minera de exclusión, que comprende las zonas mineras de Cartagena, La Unión y Mazarrón, así como sus áreas de influenciaí debido a los muy diversos procesos que suceden en dichas áreas, así como de las diferencias en cuanto a movilización/disponibilidad de metales en función de las características mineralógicas y granulométricas de las muestras, que han llevado a proponer dicha exclusión y a seguir un procedimiento de análisis de riesgos particularizado en función del uso para cada uno de los emplazamientos que se consideren en ellasö. Por esa razón, se decidió no utilizar estos niveles genéricos de referencia ya que los saladares estudiados son considerados claramente áreas de influencia de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Por tanto, los contenidos totales de metales pesados y As en los suelos del Carmolí y Lo Poyo se compararon con los niveles de intervención de una Comunidad Autónoma cercana, a saber, los establecidos por la legislación andaluza en parques naturales y zonas forestales (Figuras 4.13 y 4.14, Tabla 4.14). Para el Mn, no incluido en ninguna legislación nacional, se utilizó el valor establecido en el Reino Unido.

En base a los umbrales citados, puede concluirse que ambos saladares se encuentran fuertemente contaminados por As, Cd, Mn, Pb y Zn; no así por Cu, cuyos valores siempre fueron inferiores al límite de intervención. Las concentraciones totales de metales en los suelos también sobrepasaron los valores máximos permitidos en los suelos de otros países como Holanda y Dinamarca (Tabla 4.14). Estos resultados son similares a los obtenidos en otros trabajos tanto para Lo Poyo (Álvarez-Rogel y Ramos-Aparicio, 2001; AMBIO, 2002; Hernández et al., 2002; Álvarez-Rogel et al., 2004; Carrasco et al., 2006) como para el Carmolí (Jiménez-Cárceles et al., 2006, 2008).

Sin embargo, los contenidos totales no fueron los únicos que sobrepasaron los límites establecidos por las normativas, ya que incluso la fracción lábil (la extraída con HCl 1 N) superó esos umbrales en muchas parcelas de ambos saladares, principalmente para Mn, Pb y Zn, aunque también para As y Cd. Por tanto, puede puntualizarse que en ambos saladares existe un riesgo de movilización de metales pesados y As, los cuales podrían ser absorbidos por los organismos (plantas y animales), pudiendo implicar un riesgo de toxicidad y de transferencia a la cadena trófica.

Tabla 4.14. Valores de intervención, en mg kg^{-1} , de la normativa andaluza para parques naturales y zonas forestales. También se incluyen los valores de referencia holandeses y daneses que establecen un suelo como contaminado por metales pesados y As (B.O.J.A., 1999; Conesa, 2005).

Elemento	Andalucía	Holanda	Dinamarca
As	> 100	> 55	> 20
Cd	> 15	> 12	> 5
Cu	> 500	> 190	> 500
Pb	> 1000	> 530	> 400
Zn	> 1000	> 720	> 1000

Para comprender en mayor profundidad la magnitud real de la contaminación presente en los suelos de ambos espacios protegidos, se pueden comparar los valores totales obtenidos en el Carmolí y en Lo Poyo con los encontrados por diversos autores en los suelos tras el vertido tóxico de Aznalcóllar, sucedido el 25 de abril de 1998 en las inmediaciones del Parque Nacional de Doñana (Huelva), como consecuencia de la rotura de una balsa de residuos mineros. Como puede observarse en la Tabla 4.15, los valores medios de todos los elementos tóxicos son muy superiores en ambos saladares, excepto el Cu. El accidente de Aznalcóllar fue un evento puntual que ocurrió en las inmediaciones de un espacio natural de gran importancia medioambiental, de ahí la rápida actuación de las autoridades, lo que permitió que el área se comenzase a restaurar en relativamente poco tiempo. En cambio, en estos saladares el proceso de contaminación ha sido gradual en el tiempo, como consecuencia de los arrastres causados a través de las avenidas de aguas durante los últimos 50 años, lo que probablemente haya provocado que la alarma social haya sido mínima y que las autoridades competentes no hayan actuado con celeridad.

Tabla 4.15. Concentraciones totales de metales pesados y As, en mg kg^{-1} , en los suelos afectados tras el accidente de Aznalcóllar. (* = elemento no medido; DE = desviación estándar).

	Simón et al. (1999)		Aguilar et al. (2003)		
	media	DE	media	máximo	mínimo
As	121.7	211.0	127.0	603.7	29.0
Cd	2.3	1.8	2.2	5.7	0.4
Cu	152.7	129.8	132.8	400.8	3.8
Mn	*	*	681.9	1030.0	470.6
Pb	361.1	630.5	370.4	1785.5	60.0
Zn	647.2	444.9	747.9	2235.2	144.6

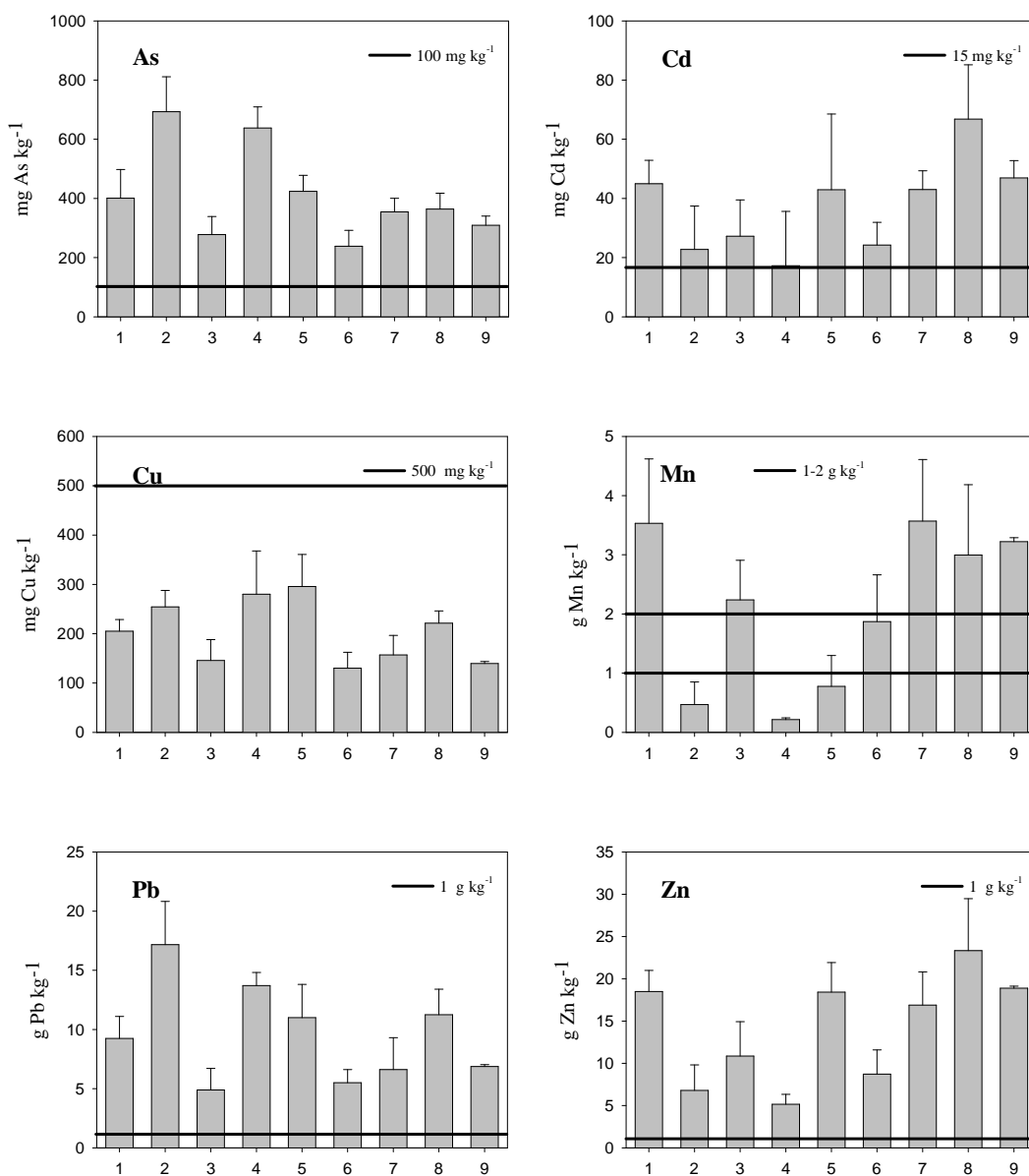


Figura 4.13. Contenidos totales de metales pesados y As en los suelos superficiales (20 cm) de las diferentes parcelas de muestreo establecidas en la **Marina del Carmolí**. Las líneas horizontales marcan, para As, Cd, Cu, Pb y Zn, los límites de intervención de la normativa andaluza para parques naturales y zonas forestales (B.O.J.A., 1999; Aguilar et al., 2003), y para Mn, el límite de intervención en el Reino Unido (Collado et al., 2000). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar ($n = 3$ a 11).

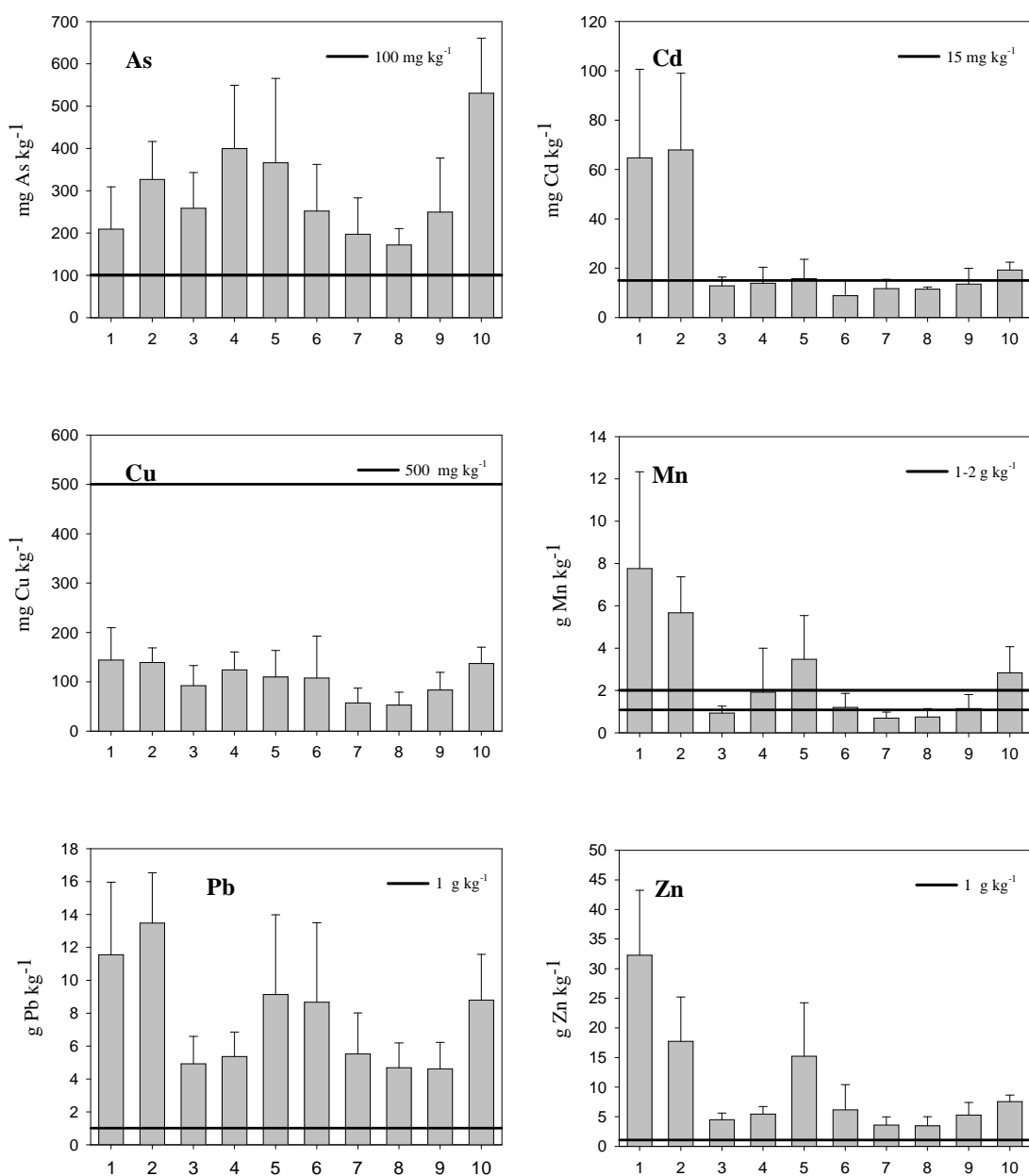


Figura 4.14. Contenidos totales de metales pesados y As en los suelos superficiales (20 cm) de las diferentes parcelas de muestreo establecidas en el saladar de **Lo Poyo**. Las líneas horizontales marcan, para As, Cd, Cu, Pb y Zn, los límites de intervención de la normativa andaluza para parques naturales y zonas forestales (B.O.J.A., 1999; Aguilar et al., 2003), y para Mn, el límite de intervención en el Reino Unido (Collado et al., 2000). Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar ($n = 3$ a 14).

4.4.2. RELACIONES ENTRE SUELOS RIZOSFÉRICOS Y NO RIZOSFÉRICOS

El efecto de la rizosfera sobre las variables medidas en los suelos de ambos saladares no se apreció con claridad (Figuras 4.15 a 4.18). Solamente el contenido en carbono orgánico y nitrógeno totales fue claramente superior en los suelos rizosféricos

(relación suelo rizosférico -SR-/suelo no rizosférico -SNR- > 1), con las excepciones de la parcela 9 en el Carmolí y las parcelas 4, 7 y 8 en Lo Poyo para el caso del carbono orgánico total, y con la parcela 9 del Carmolí y la 5 de Lo Poyo para el caso del nitrógeno total. Para el carbono orgánico este patrón era esperable, ya que en los suelos rizosféricos se acumula materia orgánica fresca procedente del aporte de la planta. De hecho, Almeida et al. (2006a) ya encontraron un mayor porcentaje de materia orgánica en los suelos rizosféricos de *Juncus maritimus* en relación con los no rizosféricos, tanto en zonas con textura gruesa como fina. Sin embargo, cuando la vegetación presenta escasa cobertura vegetal o produce poca cantidad de materia orgánica fresca, el aporte al suelo es escaso. Así, las parcelas 5, 7 y 8 de Lo Poyo (Figura 4.2) corresponden a zonas arenosas en las que las plantas, de escasa biomasa, crecen más o menos dispersas, sin generar acumulación de materia orgánica debido a los escasos restos, de forma que ésta podría ser la causa de que en esas parcelas no se observe una relación SR/SNR > 1 .

Respecto a los demás parámetros, se encontraron comportamientos muy variables. El carbonato cálcico presentó, excepto en la parcela 5, valores mayores para los suelos no rizosféricos en el Carmolí (relación < 1), lo que podría explicarse simplemente por un efecto de dilución en los suelos rizosféricos debido a la mayor cantidad de materia orgánica del suelo. En cambio en Lo Poyo existió una gran variabilidad intra- e interparcelas para este parámetro. Los valores de pH fueron similares en suelos rizosféricos y no rizosféricos (relación ≈ 1) para ambos saladares. La conductividad eléctrica fue mayor en los suelos no rizosféricos en el Carmolí (relación < 1), excepto en las parcelas 1 y 5. Sin embargo, en Lo Poyo el comportamiento fue opuesto, presentando todas las parcelas, menos la 10, valores superiores de conductividad en los suelos rizosféricos. Los porcentajes de arena en ambos saladares fueron muy variables entre suelos rizosféricos y no rizosféricos, sin poder detectarse un patrón claro.

En cuanto a los contenidos totales de metales pesados y As, la relación SR/SNR fue, de forma general, mayor que 1 para ambos saladares, con la excepción del Mn en el Carmolí (Figuras 4.19 a 4.22), apuntando por tanto hacia una acumulación preferencial de los elementos en los suelos rizosféricos. Este comportamiento puede deberse a que, como se explicó en la introducción, las plantas de los humedales crean flujos de metales hacia las raíces, concentrándolos en la rizosfera a niveles por encima de los encontrados

en el suelo circundante. No obstante, en los dos parajes estudiados no siempre se observó este enriquecimiento de metales en los suelos rizosféricos, encontrándose especies para las que la relación fue > 1 o < 1 dependiendo del elemento (por ejemplo, Pb y Mn para *Arthrocnemum macrostachyum* en el Carmolí). En otros casos la relación cambió entre parcelas para un metal determinado (por ejemplo, As para *Dittrichia viscosa* en Lo Poyo, con una relación > 1 en las parcelas 3 y 9 aunque en la parcela 10 fue menor que 1). Numerosos trabajos realizados por otros autores corroboran estos resultados, mostrando como la relación SR/SNR para los contenidos totales de metales pesados depende de factores como la especie estudiada, la época del año, el potencial redox, el pH o el contenido en materia orgánica del suelo (Jacob y Otte, 2003; Almeida et al., 2006a, 2006b; Reboreda y Caçador, 2007a).

Respecto a la fracción de metales pesados y As extraída con HCl 1 N, la relación SR/SNR fue muy variable, encontrándose para una misma especie valores por encima de 1 (elementos más fácilmente disponibles en la rizosfera) y por debajo de 1 (inmovilización en la rizosfera) dependiendo de la parcela (Figuras 4.23 a 4.26). Por ejemplo, en el Carmolí *Atriplex halimus* presentó una relación SR/SNR para Cd de 1.78 y 2.05 en las parcelas 1 y 2 respectivamente, sin embargo, en las parcelas 3 y 5 la relación fue menor que 1 (0.69 y 0.58 respectivamente). En Lo Poyo, *Pancratium maritimum* mostró una relación para Zn de 0.20 en la parcela 3 y de 0.71 en la parcela 4, aunque en la parcela 9 la relación fue de 2.04. Estos resultados parecen indicar que la mayor o menor disponibilidad de metales pesados y As en ambos saladares está determinada principalmente por las características del suelo, más que por la especie de planta en concreto. No obstante, en ambos parajes se encontraron varias especies que mostraron una relación SR/SNR con un patrón independientemente de la parcela, para todos o para algunos de los elementos tóxicos determinados. Por ejemplo, en el Carmolí la relación fue menor que 1 para As y Cu en *Limonium cossonianum* o para Zn en *Lygeum spartum*; sin embargo, fue mayor que 1 para Pb y Zn en *Halimione portulacoides* o para Pb en *Arthrocnemum macrostachyum* y *L. cossonianum*. En el saladar de Lo Poyo *Helichrysum stoechas* presentó una relación mayor que 1 para todos los elementos en todas las parcelas, luego en esta especie los metales pesados y el As se encuentran más fácilmente disponibles en el suelo rizosférico que en aquellas zonas donde no hay vegetación. Otras especies, cuya relación fue mayor que 1 salvo algún elemento en alguna parcela determinada fueron: *Asparagus stipularis*, *Dittrichia*

viscosa, *Limonium caesium* o *Suaeda vera*. En este último paraje no se encontró ninguna especie cuya relación SR/SNR, independientemente de la parcela, fuese menor que 1 para todos o alguno de los elementos, es decir, metales con un grado de retención mayor en los suelos con planta.

Por tanto, aunque la biodisponibilidad de los metales dependa principalmente de las características del suelo, las relaciones encontradas mostraron que, para algunas especies, el efecto de la planta puede ser un factor importante en la mayor o menor disponibilidad de todos o de alguno de los elementos analizados. Numerosos trabajos (Caçador et al., 1996; Mortimer y Rae, 2000; Otero et al., 2000; Almeida et al., 2004, 2006a, 2006b; Reboreda y Caçador, 2007a) han mostrado cómo el fraccionamiento de metales en los suelos depende de la presencia de vegetación, de la especie de planta en concreto, de la naturaleza del metal, así como de factores locales del suelo como la granulometría y el potencial redox.

[El texto continúa en la página 193]

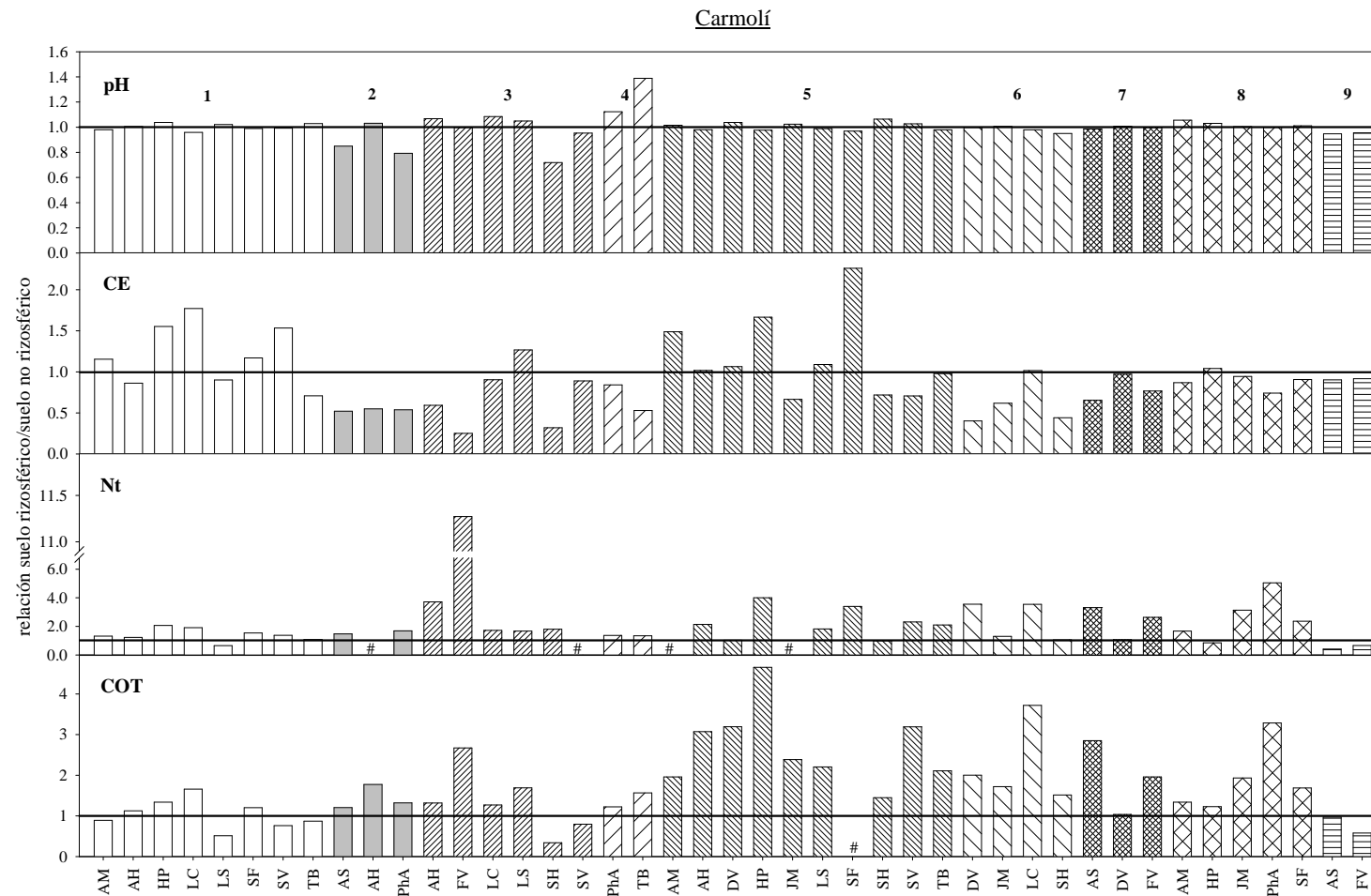


Figura 4.15. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), nitrógeno total (Nt) y carbono orgánico total (COT) medidos en los suelos de la Marina del Carmolí. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama diferente) y las almohadillas (#) parámetro no determinado. La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

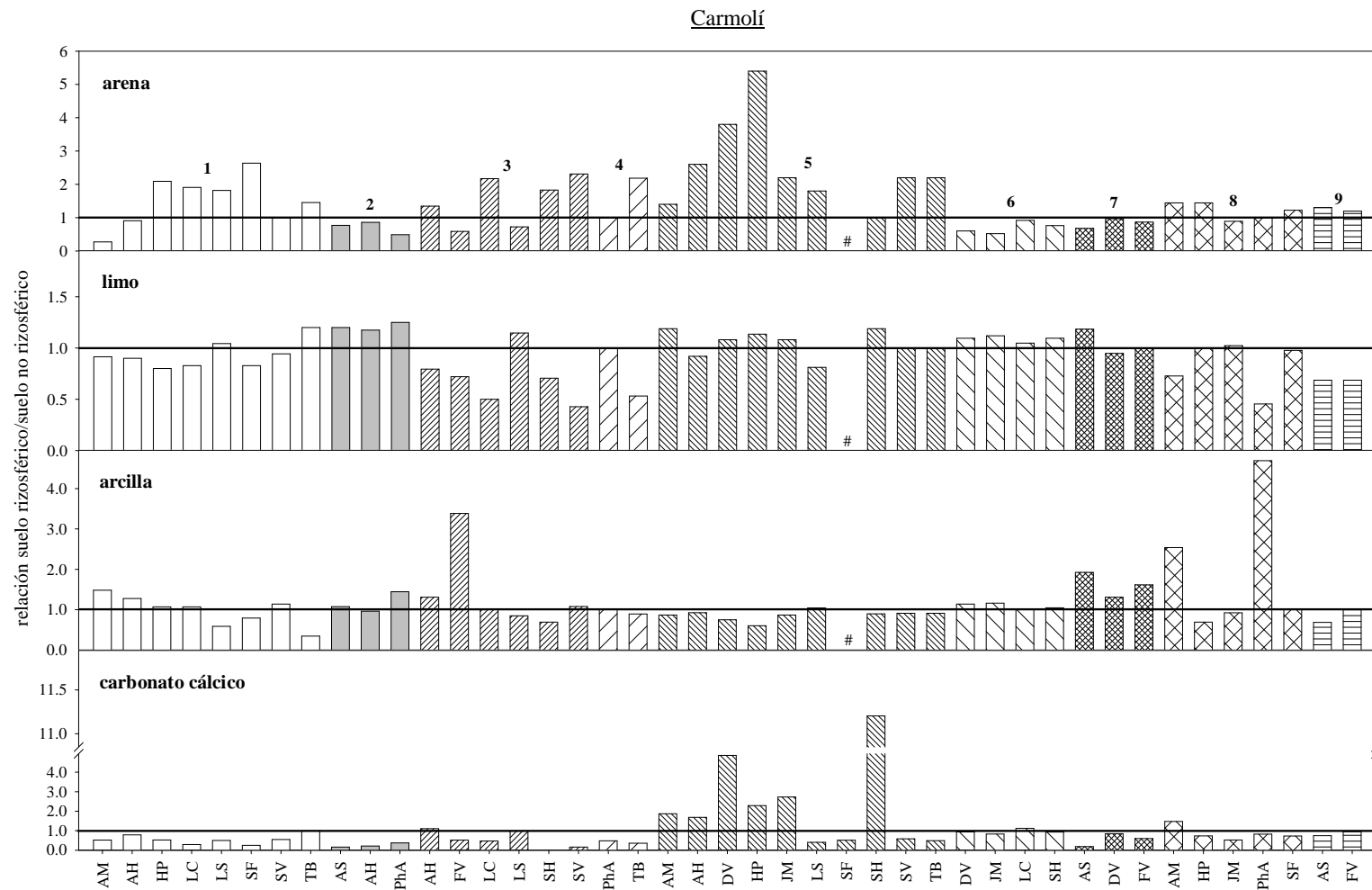


Figura 4.16. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos de arena, limo, arcilla y carbonato cálcico medidos en los suelos de la Marina del Carmolí. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama diferente) y las almohadillas (#) parámetro no determinado. La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

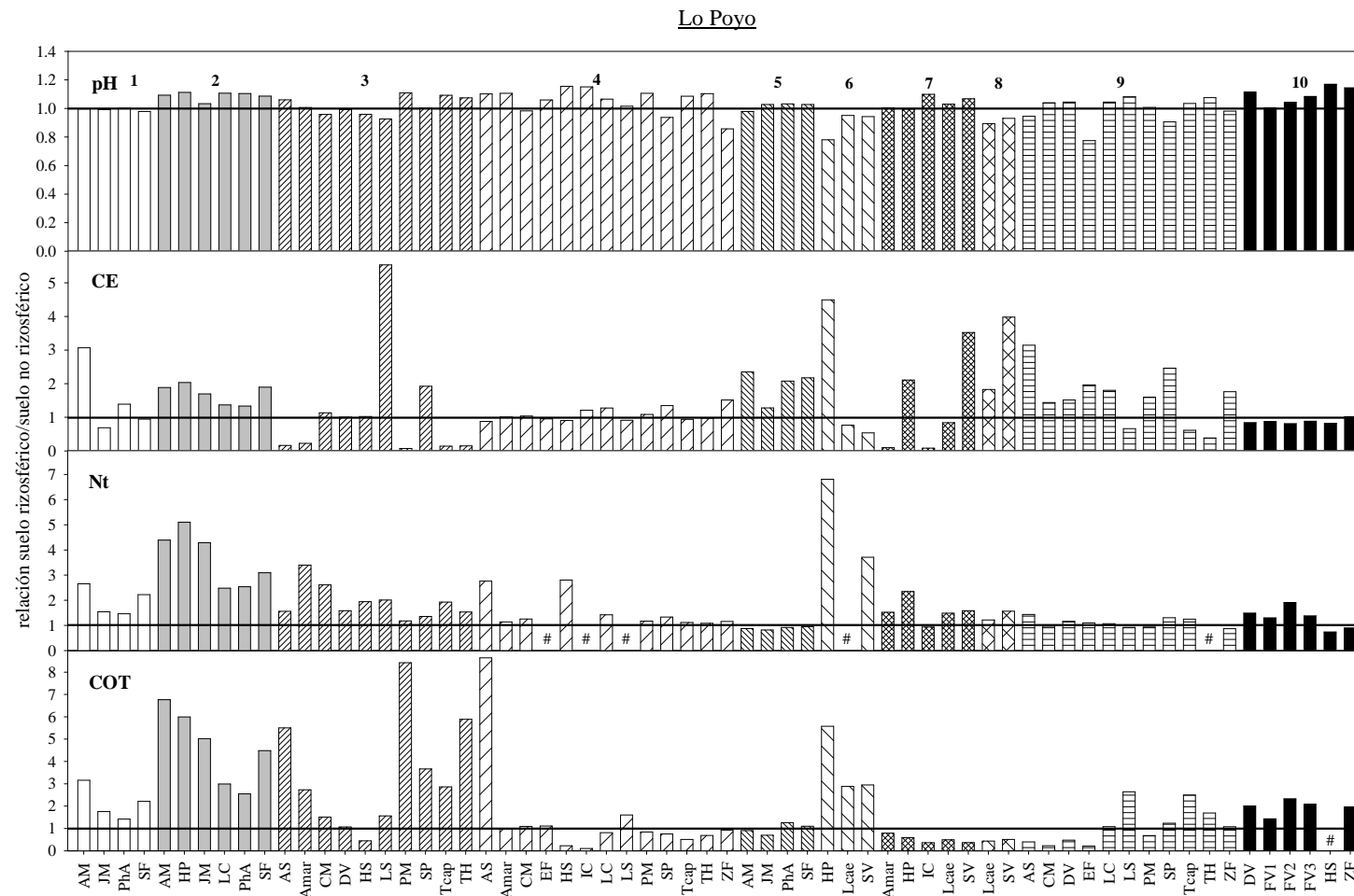


Figura 4.17. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), nitrógeno total (Nt) y carbono orgánico total (COT) medidos en los suelos del saladar de Lo Poyo. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama diferente) y las almohadillas (#) parámetro no determinado. La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

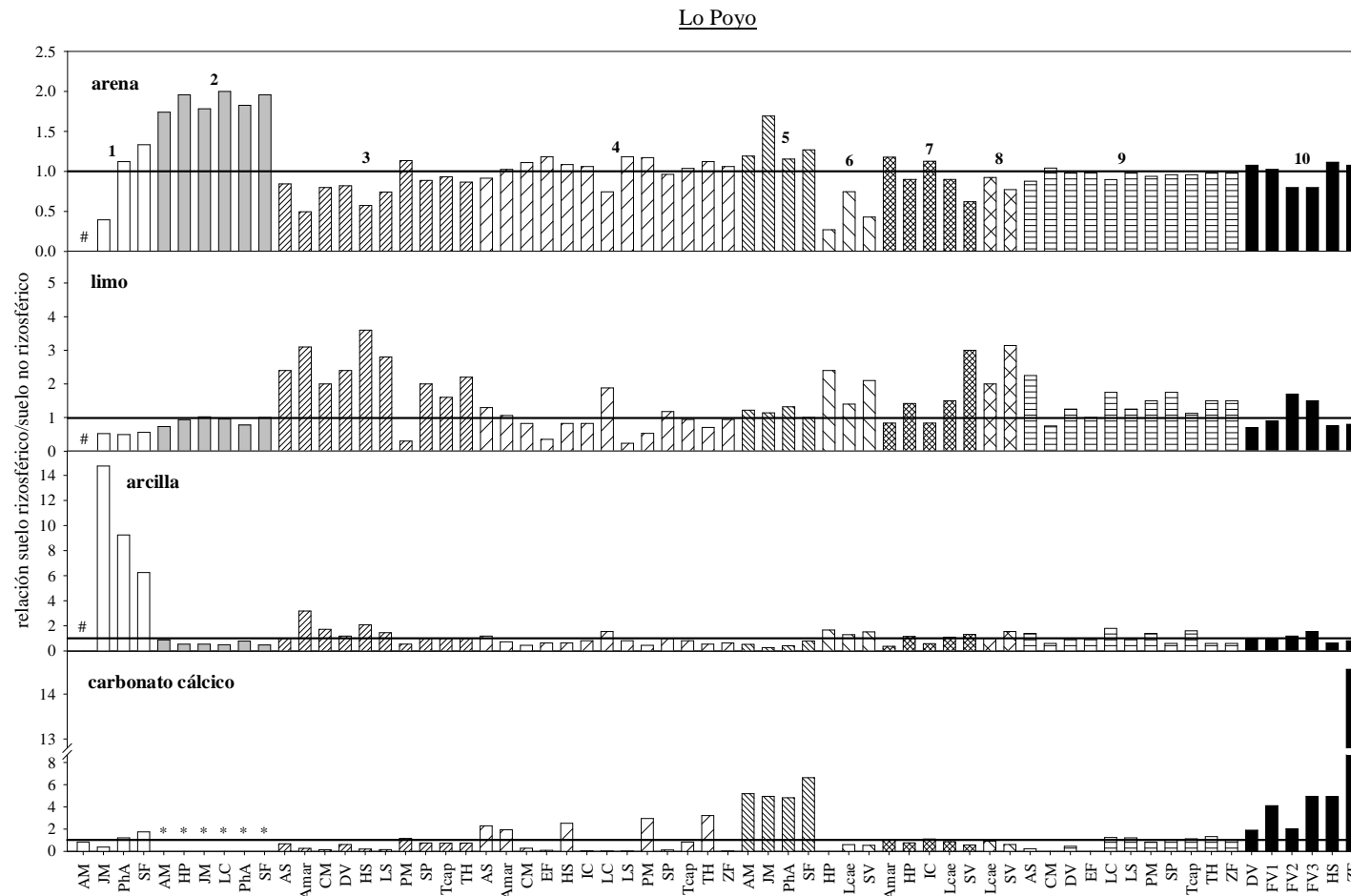


Figura 4.18. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos de arena, limo, arcilla y carbonato cálcico medidos en los suelos del saladar de Lo Poyo. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama diferente), las almohadillas (#) parámetro no determinado y los asteriscos relación no determinada pues en uno de los dos componentes de la relación no se detectó ningún valor. La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

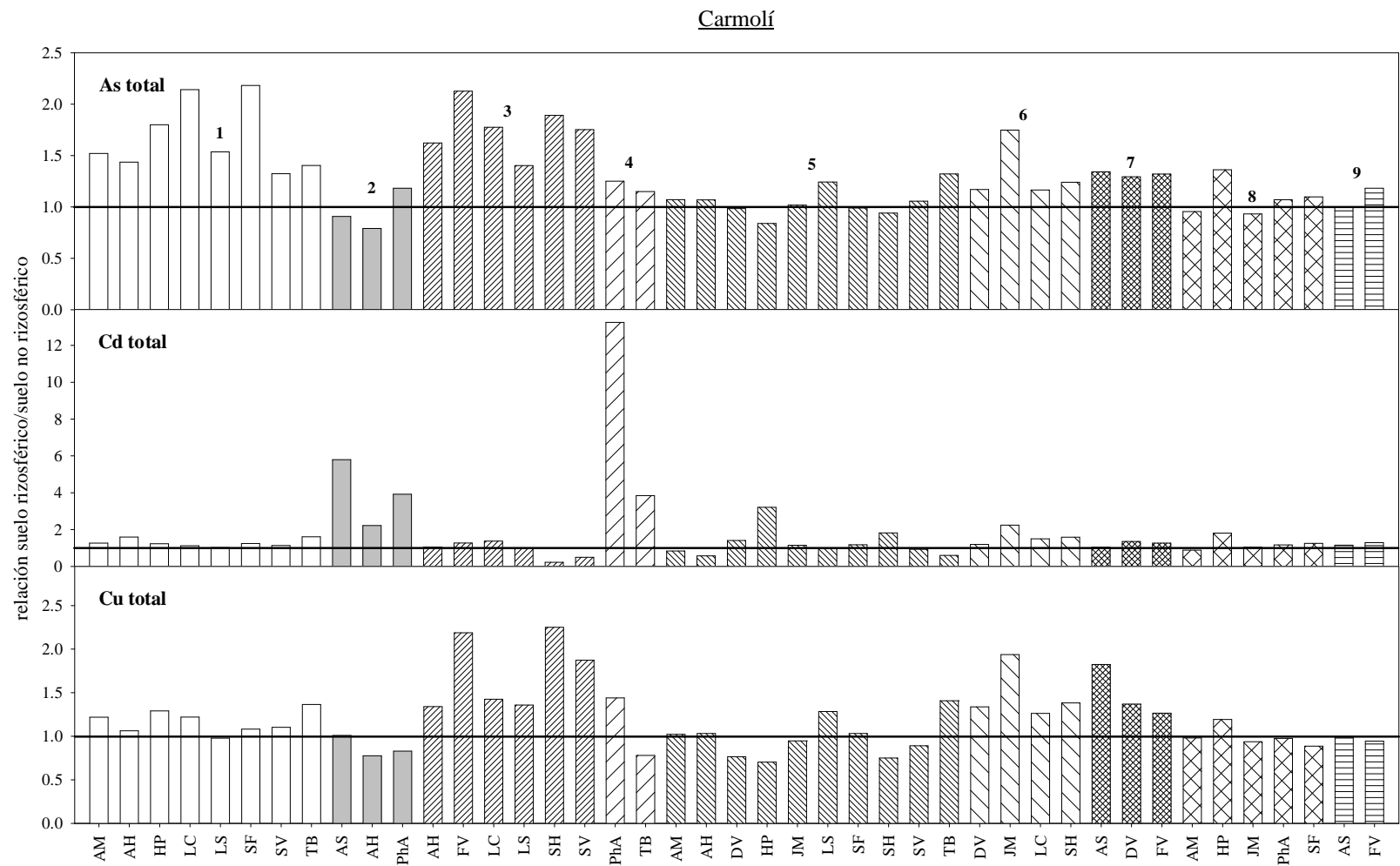


Figura 4.19. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos totales de As, Cd y Cu medidos en los suelos de la Marina del Carmolí. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama diferente). La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

Carmolí

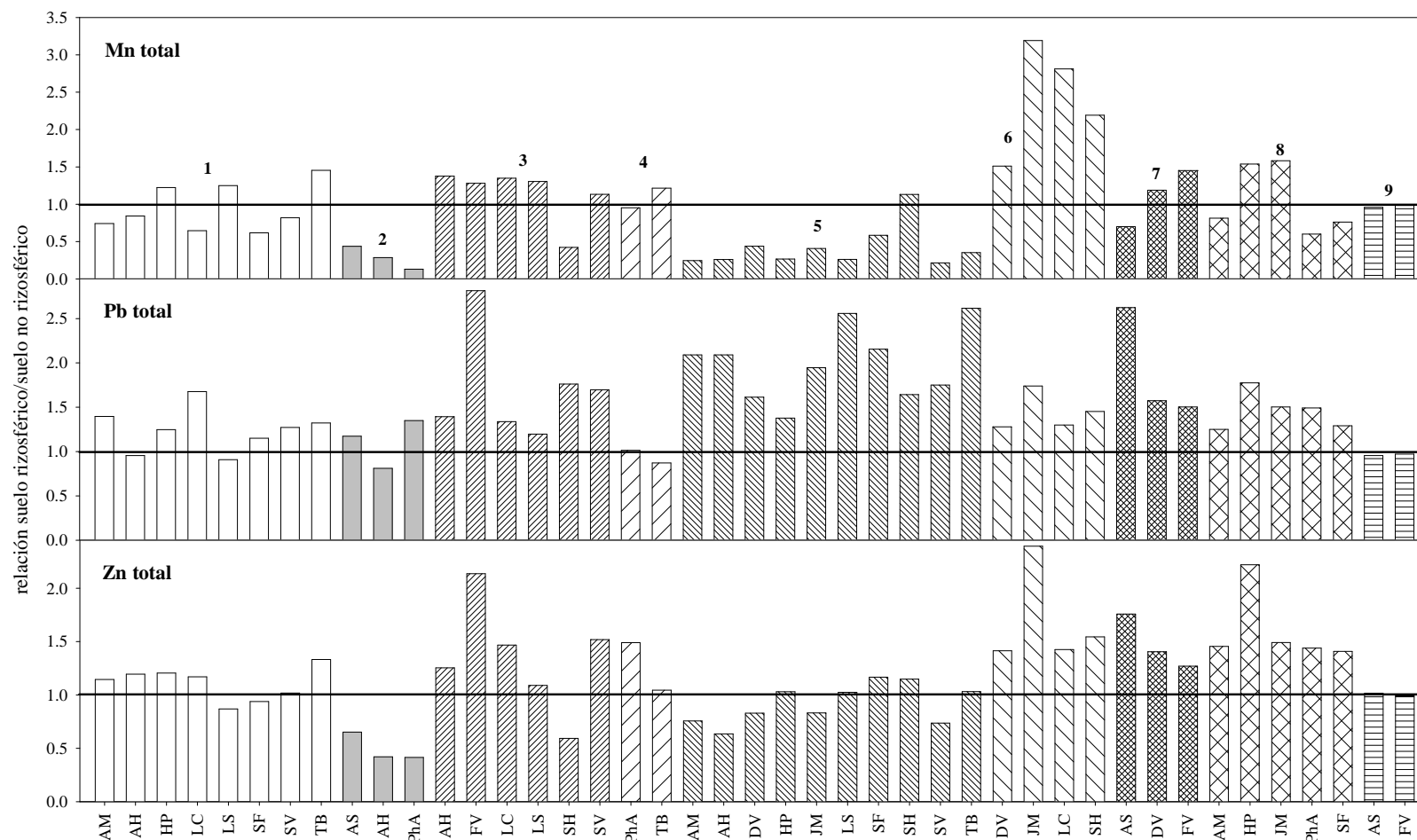


Figura 4.20. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos totales de Mn, Pb y Zn medidos en los suelos de la Marina del Carmolí. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama diferente). La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

Lo Poyo

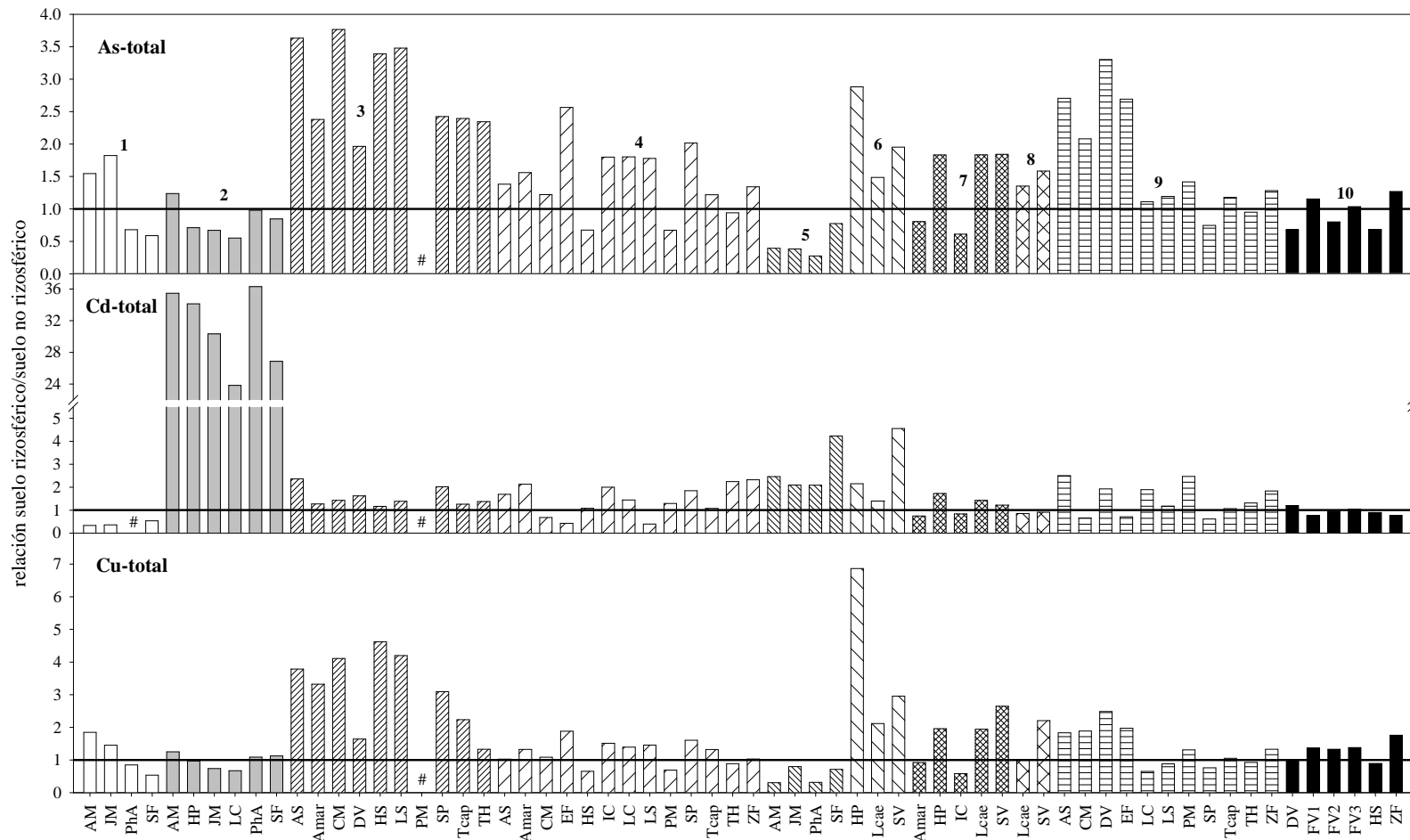


Figura 4.21. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos totales de As, Cd y Cu medidos en los suelos del saladar de Lo Poyo. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama diferente) y las almohadillas (#) parámetro no determinado. La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

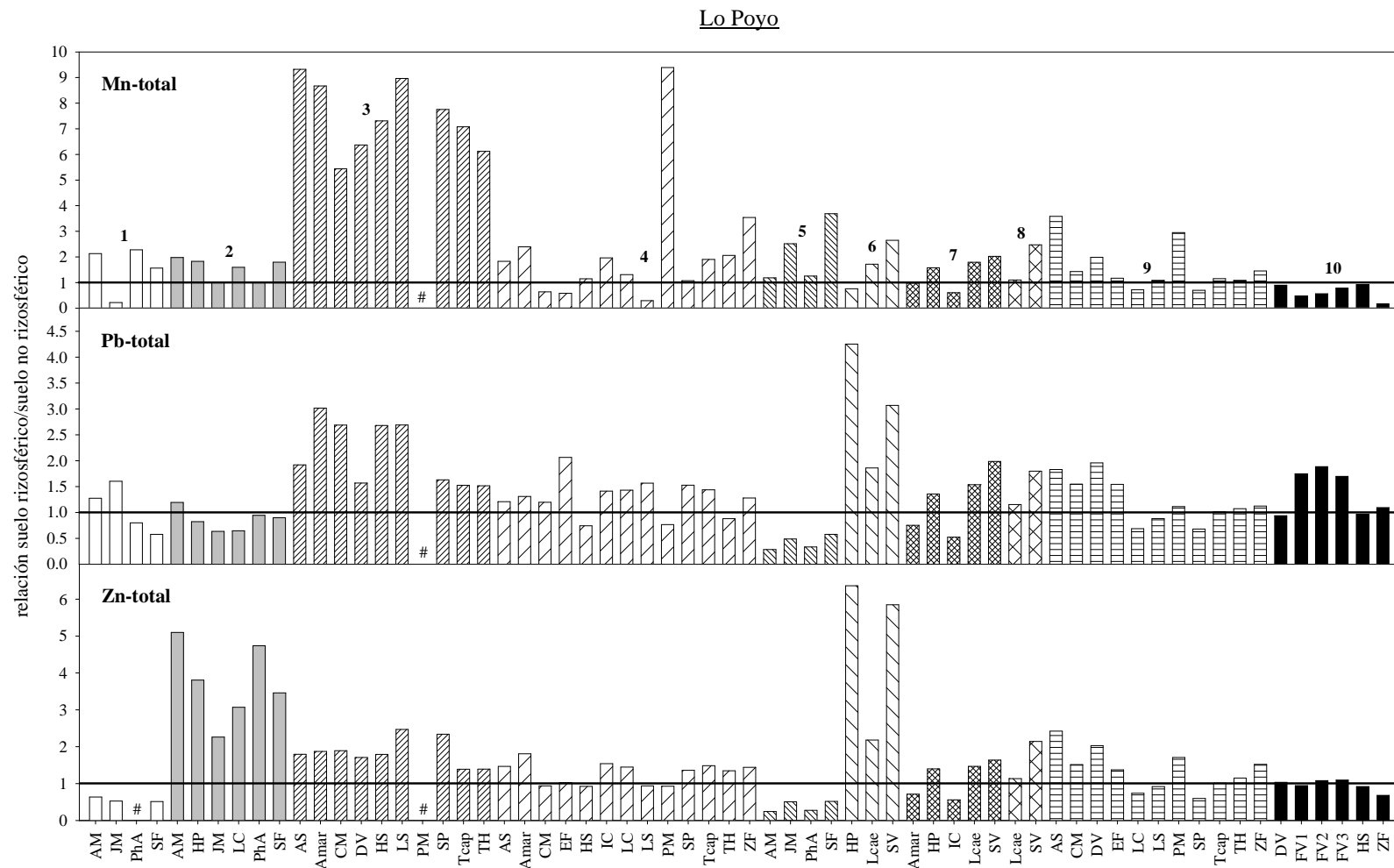


Figura 4.22. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos totales de Mn, Pb y Zn medidos en los suelos del saladar de Lo Poyo. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama diferente) y las almohadillas (#) parámetro no determinado. La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

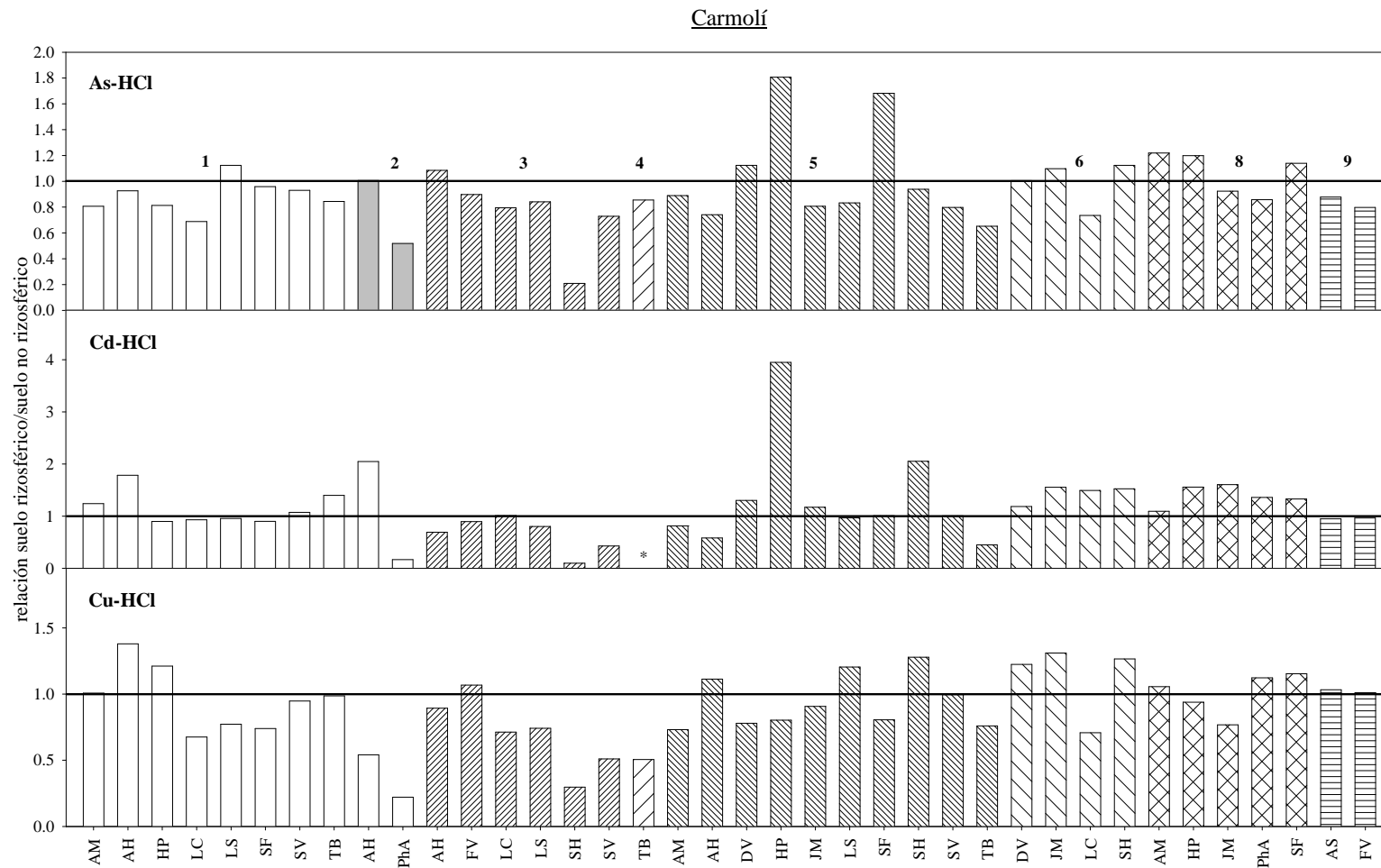


Figura 4.23. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos de As, Cd y Cu extraídos con HCl 1 N en los suelos de la Marina del Carmolí. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama distinta) y los asteriscos relación no determinada pues en uno de los dos componentes de la relación no se detectó ningún valor. La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

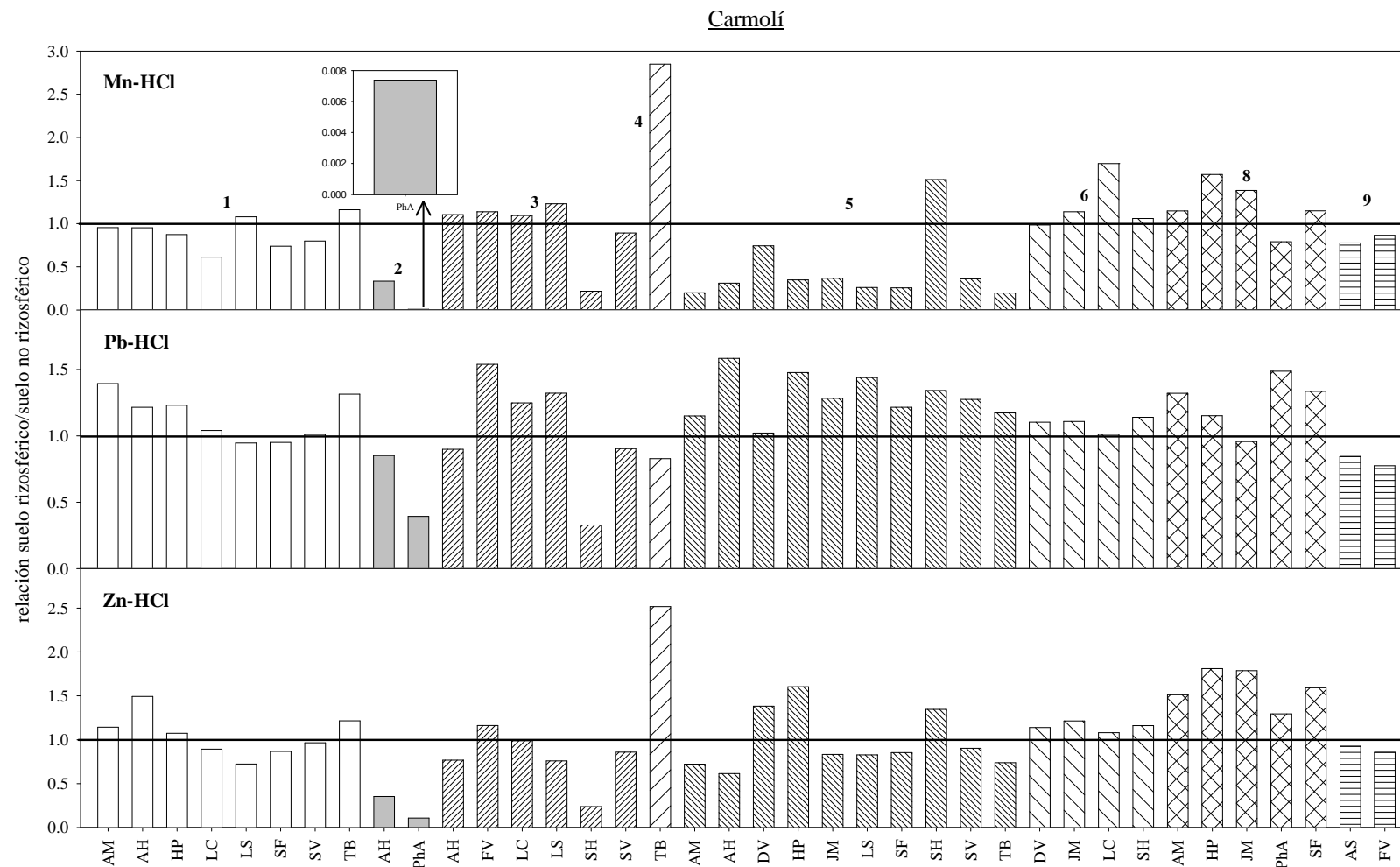


Figura 4.24. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos de Mn, Pb y Zn extraídos con HCl 1 N en los suelos de la Marina del Carmolí. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama distinta). La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

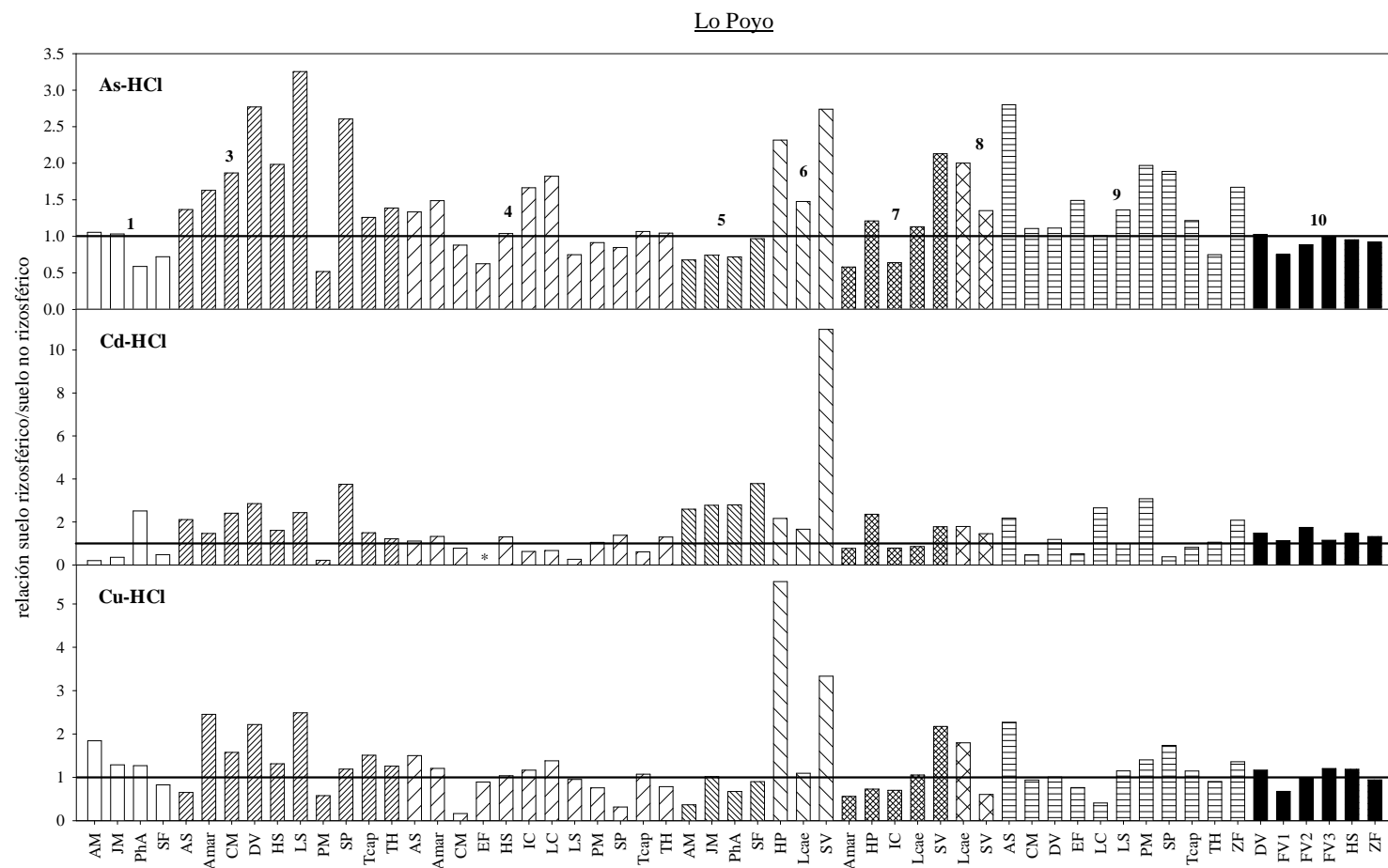


Figura 4.25. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos de As, Cd y Cu extraídos con HCl 1 N en los suelos del saladar de Lo Poyo. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama distinta) y los asteriscos relación no determinada pues en uno de los dos componentes de la relación no se detectó ningún valor. La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

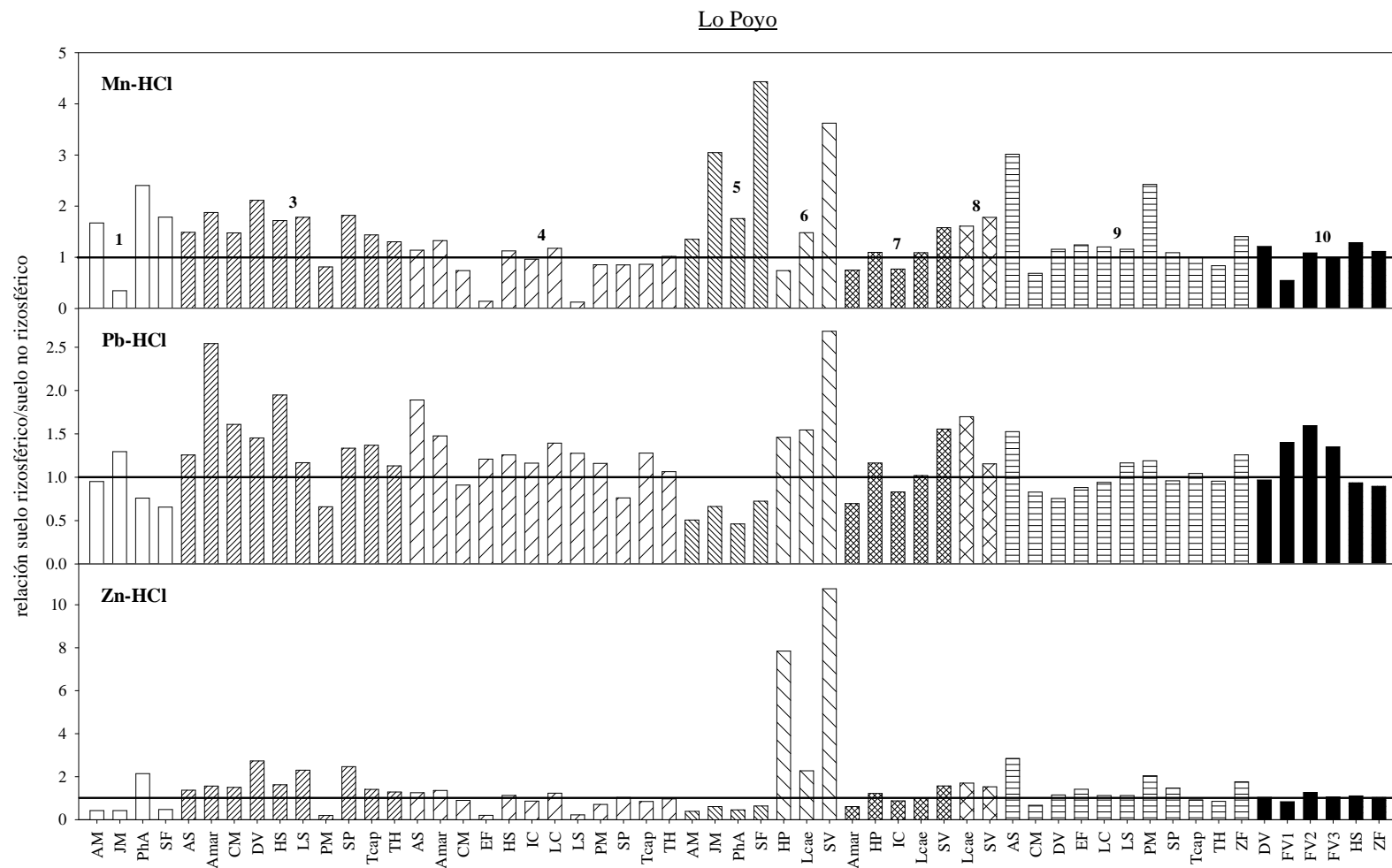


Figura 4.26. Relación suelo rizosférico/suelo no rizosférico para los contenidos de Mn, Pb y Zn extraídos con HCl 1 N en los suelos del saladar de Lo Poyo. Los números encima de las columnas indican la parcela (cada una con una trama distinta). La correspondencia de las abreviaturas de cada especie con los suelos rizosféricos asociados están especificadas en las gráficas de acumulación de metales pesados y As en plantas.

4.4.3. CORRELACIONES ENTRE LAS VARIABLES MEDIDAS EN LOS SUELOS

Los resultados, para ambos saladares, de las correlaciones entre las variables medidas en los suelos pueden observarse en las Tablas 4.16 a 4.19. Tanto en Lo Poyo como en el Carmolí existieron correlaciones negativas significativas entre la conductividad eléctrica y el contenido de arena (Tablas 4.16 y 4.17), principalmente en Lo Poyo ($r = -0.715$, $p < 0.01$), como quedó reflejado en el análisis de componentes principales (Figuras 4.3 y 4.4), lo que puede deberse a que en este saladar existieron lugares claramente arenosos que siempre son aquellas zonas con menor acumulación de sales. En Lo Poyo, la conductividad eléctrica estuvo correlacionada positivamente con el contenido en carbono orgánico y metales totales. Sin embargo, en el Carmolí no se presentó esta relación. Como se ha visto anteriormente con las relaciones SR/SNR, un aumento en el nivel de carbono orgánico y de metales totales se asocia a la presencia de vegetación, de modo que puede deducirse que en Lo Poyo la existencia de plantas provocó un aumento del contenido de sales en los suelos superficiales rizosféricos, no así en el Carmolí.

Este comportamiento en el primero de los saladares podría explicarse por la transpiración de la vegetación, que crearía un flujo de agua (conteniendo sales disueltas) hacia la raíz, el agua sería absorbida pero las sales no, quedando concentradas en el entorno rizosférico (Barrett-Lennard y Malcolm, 1999). Además, en este paraje algunas de las muestras se recogieron en zonas deprimidas y salinas (parcelas 1, 2 y 5), donde el nivel freático estaba muy cerca de la superficie, por lo que el lavado por el agua de lluvia sería escaso, facilitando la concentración de sales en los entornos rizosféricos. No obstante, en las zonas de Lo Poyo más elevadas y con suelos arenosos (dunas), el lavado de sales debe ser más intenso.

La Marina del Carmolí posee una densidad de vegetación superior a Lo Poyo, de modo que la evaporación directa en el primero de los parajes debe ser bastante menor debido al sombreado, lo que dificultaría el ascenso de las sales por capilaridad (Barrett-Lennard y Malcolm, 1999). Por contra, la presencia de una elevada cobertura vegetal en el Carmolí implicaría una elevada tasa de transpiración por las plantas, sin embargo, en las especies adaptadas a la salinidad este fenómeno se ve minimizado. Además, el

efecto beneficioso de la vegetación sobre la estructura del suelo permitiría una mayor percolación de las sales en periodos de lluvia, como ya se ha descrito en saladares de la Pampa Argentina (Cisneros, 1994; Cisneros et al., 2006); estos dos fenómenos (escasa evaporación, percolación de las sales) podrían explicar la relación $SR/SNR < 1$ para la conductividad eléctrica en el Carmolí. Así mismo, en este saladar, las parcelas se localizaron alejadas de la costa, por lo que el nivel freático se encontraría a mayor profundidad que en Lo Poyo, facilitando el proceso ya explicado de lavado de sales por el agua de lluvia, o por el agua de escorrentía, ya que los puntos de muestreo correspondieron a zonas con tendencia a la inundación debido a los desbordamientos de la Rambla del Miedo.

En cuanto a los contenidos totales de metales pesados y As, al contrario de lo que cabría esperar debido a su origen común por los vertidos procedentes de la minería, no se obtuvieron correlaciones positivas significativas para todas las combinaciones en ambos saladares (Tablas 4.16 y 4.17). En el Carmolí, para algunos casos éstas fueron negativas significativas (As-Mn, Cu-Mn, Pb-Mn), sin embargo, en Lo Poyo no existieron relaciones negativas significativas entre los metales, como bien reflejó el análisis de componentes principales (Figuras 4.3 y 4.4); además, en este último paraje, el número de correlaciones positivas significativas fue mayor. Por otro lado, se observaron algunos comportamientos drásticamente distintos. Por ejemplo, en el Carmolí presentaron correlaciones negativas significativas Cu-Mn y Pb-Mn, mientras que en Lo Poyo fueron positivas significativas. Los resultados del Carmolí podrían reflejar una removilización en profundidad de algunos de estos elementos. Como se comentó en el apartado de materiales y métodos, las muestras de suelo se recogieron de los 20 cm superficiales; de modo que, si algunos de los metales se hubiesen removilizado hasta una profundidad mayor de los 20 cm, las correlaciones entre estos elementos y otros que hayan quedado retenidos en superficie serían negativas. Éste parece haber sido el caso del Mn respecto al As, Cu y Pb en el Carmolí. Jiménez-Cárceles et al. (2008) ya pusieron de manifiesto en este mismo saladar que los mayores niveles de As, Cu y Pb se encontraban en superficie, posiblemente debido a los altos valores de pH que provocaron que la solubilidad de estos tres elementos fuese muy baja. Sin embargo, estos mismos autores puntualizaron que, en las zonas más contaminadas del Carmolí, los niveles de Mn aumentaban en profundidad, coincidiendo con un incremento en las concentraciones de carbonato cálcico, lo que se atribuyó a una

inmovilización del Mn en estos compuestos. De hecho, en el Carmolí se obtuvo una correlación positiva significativa ($r = 0.611$, $p < 0.01$) entre el Mn y el carbonato cálcico (Tabla 4.16).

Las Tablas 4.18 y 4.19 muestran las correlaciones entre los contenidos de metales pesados y As extraídos con HCl 1 N y las características de los suelos en ambos saladares. En Lo Poyo se encontraron relaciones negativas significativas con el contenido de arena ($r < -0.433$, $p = 0.01$), y positivas con la arcilla ($r > 0.351$, $p = 0.01$) y el limo ($r > 0.401$, $p = 0.01$) (Figura 4.19), como por otra parte era de esperar, ya que la arcilla y el limo fino pueden adsorber metales, de modo que si la unión es en posiciones fácilmente intercambiables estos elementos serán extraídos con HCl 1 N y por tanto las relaciones serían positivas. En el Carmolí las correlaciones mostraron un resultado similar para la granulometría, a excepción del Mn con la arcilla ($r = -0.554$, $p = 0.01$) (Tabla 4.18); no obstante, la mayoría de las relaciones no fueron significativas o al menos no tan claras como en Lo Poyo. Respecto al carbonato cálcico, las correlaciones resultaron negativas significativas en este último paraje ($r < -0.322$, $p = 0.01$), menos para el Cd y el Zn; sin embargo, en el Carmolí la mayoría de resultados no fueron significativos, a excepción del As y el Mn, donde las correlaciones resultaron positivas significativas, sobre todo para el Mn ($r = 0.647$, $p = 0.01$). El comportamiento opuesto observado en ambos saladares podría deberse a la presencia de diferentes contenidos de carbonato cálcico en ambos parajes (Tablas 4.7 y 4.8). En principio, se esperaría una relación positiva del carbonato cálcico con los metales extraídos con HCl 1 N, ya que este ácido a esa concentración disuelve al menos una parte del carbonato cálcico que pueda estar presente, con la consiguiente liberación de los elementos que estuviesen retenidos en este componente del suelo (Marina del Carmolí). Sin embargo, debido al escaso contenido de carbonato cálcico en los suelos de este saladar (Tabla 4.7), es muy probable que la fracción de metales pesados y As unida a este componente del suelo haya sido mínima, lo que explicaría la ausencia de correlaciones positivas. Por otro lado, si el contenido de carbonato cálcico llega a ser extremadamente elevado, como en muchos de los puntos de muestreo situados en Lo Poyo (Tabla 4.8), pueden formarse concreciones y nódulos, que probablemente no puedan disolverse con el HCl 1 N, impidiendo la liberación de los elementos retenidos en el interior de estas estructuras, lo que se reflejaría en relaciones negativas.

En general, los resultados de las correlaciones, para el conjunto de parámetros analizados, fueron más concluyentes en el saladar de Lo Poyo que en la Marina del Carmolí, lo que probablemente haya estado influenciado por el mayor número de muestras tomadas en este humedal y a la existencia en él de ambientes con características más diferenciadas, como quedó demostrado en el análisis de gradientes (Figuras 4.3 y 4.4), lo que se tradujo en un rango de condiciones más amplio que en la Marina del Carmolí.

Sin embargo, en el Carmolí se observó una relación positiva significativa entre los contenidos de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn extraídos con HCl 1 N y el pH. Por contra, en Lo Poyo no se encontraron relaciones significativas en ningún caso. Si se representan gráficamente los contenidos de metales pesados y As extraídos con HCl 1 N respecto al pH, se observa como en el Carmolí (Figura 4.27) conforme aumenta el pH tiende a incrementarse la cantidad extraída con este ácido, lo que por otra parte era esperable, ya que conforme asciende el pH aumentan el número de cargas negativas superficiales y por tanto la adsorción de los elementos, los cuales serán extraídos fácilmente con el ácido. Sin embargo, la representación gráfica para Lo Poyo mostró como, a partir de un pH cercano a 8, se producía un descenso brusco en las concentraciones de todos los elementos analizados (Figura 4.28), lo que provocó que las correlaciones no mostraran ninguna relación. No obstante, si se eliminan del análisis las muestras con $\text{pH} > 8$ las correlaciones sí resultaron positivas significativas, excepto para el As y el Cu. El escaso porcentaje de extracción de metales pesados y As en los suelos con un pH más alto posiblemente se deba a la formación, en esas condiciones, de minerales resistentes al tratamiento con HCl 1N.

Tabla 4.16. Matriz de correlaciones paramétricas de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos de los suelos de la **Marina del Carmolí**. Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 52$. (CE = conductividad eléctrica; Nt = nitrógeno total; COT = carbono orgánico total).

	pH	CE	Nt	COT	arena	limo	arcilla	CaCO ₃	As-total	Cd-total	Cu-total	Mn-total	Pb-total	Zn-total
pH	1													
CE	0.313*	1												
Nt	0.028	0.069	1											
COT	0.267	0.015	0.851**	1										
arena	-0.119	-0.337*	-0.213	-0.237	1									
limo	0.120	0.392**	-0.352*	-0.264	-0.496**	1								
arcilla	0.012	-0.014	0.561**	0.496**	-0.581**	-0.418**	1							
CaCO₃	0.645**	0.185	-0.294*	-0.149	0.062	0.213	-0.265	1						
As-total	-0.746**	-0.188	-0.052	-0.247	-0.032	-0.061	0.090	-0.677**	1					
Cd-total	0.331*	0.091	0.202	0.356*	-0.215	0.322*	-0.077	0.037	-0.141	1				
Cu-total	-0.498**	-0.047	0.286*	0.112	-0.429**	-0.018	0.465**	-0.724**	0.653**	-0.006	1			
Mn-total	0.624**	0.127	-0.329*	-0.208	0.109	0.399**	-0.488**	0.611**	-0.441**	0.401**	-0.458**	1		
Pb-total	-0.658**	-0.126	0.105	-0.065	-0.300*	0.089	0.230	-0.684**	0.857**	0.016	0.752**	-0.422**	1	
Zn-total	0.459**	0.129	0.246	0.317*	-0.297*	0.216	0.108	-0.054	-0.154	0.742**	0.233	0.479**	0.085	1

Tabla 4.17. Matriz de correlaciones paramétricas de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos de los suelos del saladar de **Lo Poyo**. Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 74$. (CE = conductividad eléctrica; Nt = nitrógeno total; COT = carbono orgánico total).

	pH	CE	Nt	COT	arena	limo	arcilla	CaCO ₃	As-total	Cd-total	Cu-total	Mn-total	Pb-total	Zn-total
pH	1													
CE	-0.021	1												
Nt	0.187	0.733**	1											
COT	0.378**	0.492**	0.692**	1										
arena	-0.118	-0.715**	-0.781**	-0.380**	1									
limo	0.066	0.734**	0.724**	0.331**	-0.915**	1								
arcilla	0.156	0.493**	0.638**	0.341**	-0.839**	0.549**	1							
CaCO₃	0.462**	-0.294*	-0.284*	0.269*	0.423**	-0.424**	-0.305**	1						
As-total	-0.428**	0.014	-0.057	-0.294*	-0.042	0.024	0.055	-0.698**	1					
Cd-total	0.233*	0.359**	0.602**	0.376**	-0.438**	0.499**	0.230	-0.227	-0.014	1				
Cu-total	-0.269*	0.305**	0.375**	-0.028	-0.344**	0.289*	0.322**	-0.765**	0.761**	0.265*	1			
Mn-total	0.145	0.442**	0.665**	0.382**	-0.428**	0.458**	0.268*	-0.305**	-0.021	0.648**	0.294*	1		
Pb-total	-0.036	0.528**	0.628**	0.304**	-0.723**	0.595**	0.693**	-0.604**	0.464**	0.519**	0.744**	0.454**	1	
Zn-total	0.146	0.446**	0.725**	0.421**	-0.609**	0.664**	0.362**	-0.371**	0.139	0.796**	0.481**	0.660**	0.705**	1

Tabla 4.18. Matriz de correlaciones paramétricas de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos de los suelos de la **Marina del Carmolí** y los elementos extraídos con HCl 1 N. Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 52$. (CE = conductividad eléctrica; Nt = nitrógeno total; COT = carbono orgánico total).

	pH	CE	Nt	COT	arena	limo	arcilla	CaCO ₃	As-total	Cd-total	Cu-total	Mn-total	Pb-total	Zn-total
As-HCl	0.529**	0.433**	0.047	-0.006	-0.362*	0.547**	-0.142	0.316*	-0.262	0.606**	-0.120	0.480**	-0.118	0.538**
Cd-HCl	0.442**	0.148	0.258	0.431**	-0.224	0.314*	-0.065	0.115	-0.314*	0.930**	-0.093	0.388**	-0.134	0.685**
Cu-HCl	0.387**	0.098	0.297*	0.403**	-0.655**	0.125	0.558**	-0.069	-0.173	0.485**	0.430**	0.051	0.094	0.666**
Mn-HCl	0.674**	0.136	-0.386**	-0.208	0.118	0.459**	-0.554**	0.647**	-0.487**	0.428**	-0.531**	0.915**	-0.463**	0.424**
Pb-HCl	0.309*	0.142	0.415**	0.477**	-0.504**	0.084	0.440**	-0.142	-0.035	0.492**	0.453**	0.064	0.234	0.685**
Zn-HCl	0.502**	0.078	0.202	0.411**	-0.261	0.273	0.012	0.024	-0.287*	0.841**	0.074	0.427**	-0.055	0.873**

Tabla 4.19. Matriz de correlaciones paramétricas de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos de los suelos del saladar de **Lo Poyo** y los elementos extraídos con HCl 1 N. Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 52$. (CE = conductividad eléctrica; Nt = nitrógeno total; COT = carbono orgánico total).

	pH	CE	Nt	COT	arena	limo	arcilla	CaCO ₃	As-total	Cd-total	Cu-total	Mn-total	Pb-total	Zn-total
As-HCl	-0.087	0.667**	0.473**	0.271*	-0.648**	0.716**	0.366**	-0.357**	0.245*	0.154	0.227	0.279*	0.476**	0.441**
Cd-HCl	0.192	0.269*	0.495**	0.259*	-0.433**	0.401**	0.351**	-0.180	-0.163	0.972**	0.123	0.675**	0.352**	0.779**
Cu-HCl	0.061	0.708**	0.786**	0.482**	-0.800**	0.787**	0.587**	-0.373**	0.088	0.386**	0.442**	0.587**	0.681**	0.738**
Mn-HCl	0.159	0.533**	0.762**	0.442**	-0.579**	0.614**	0.364**	-0.322**	-0.043	0.676**	0.252*	0.888**	0.467**	0.714**
Pb-HCl	0.133	0.649**	0.760**	0.479**	-0.811**	0.764**	0.641**	-0.363**	0.117	0.633**	0.342**	0.528**	0.804**	0.759**
Zn-HCl	0.159	0.328**	0.554**	0.297*	-0.506**	0.488**	0.384**	-0.217	-0.120	0.832**	0.195	0.694**	0.409**	0.965**

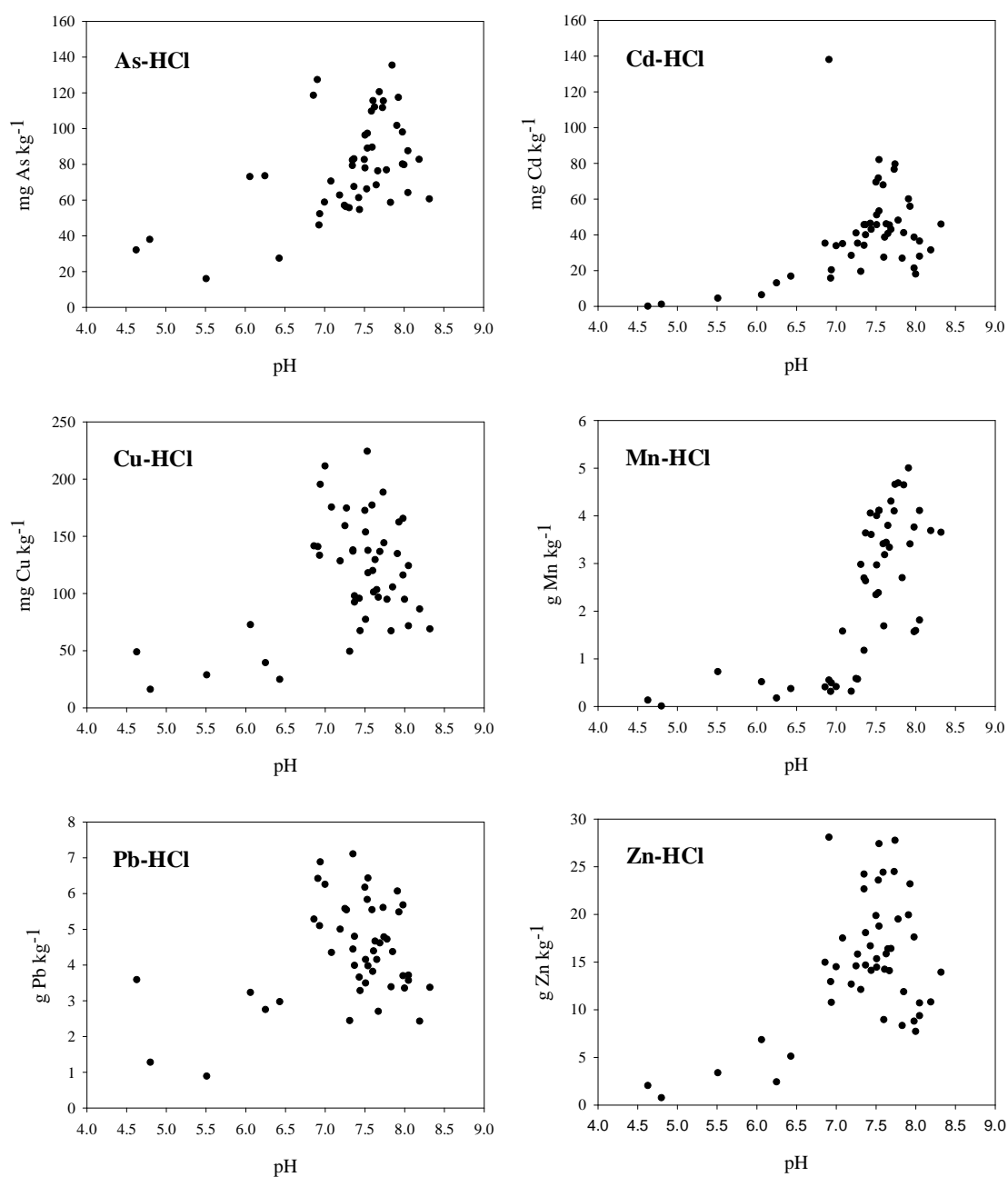


Figura 4.27. Niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn extraídos con HCl 1 N en función del pH de los suelos de la **Marina del Carmolí**. Obsérvese el incremento en las cantidades extraídas conforme el pH del suelo aumenta.

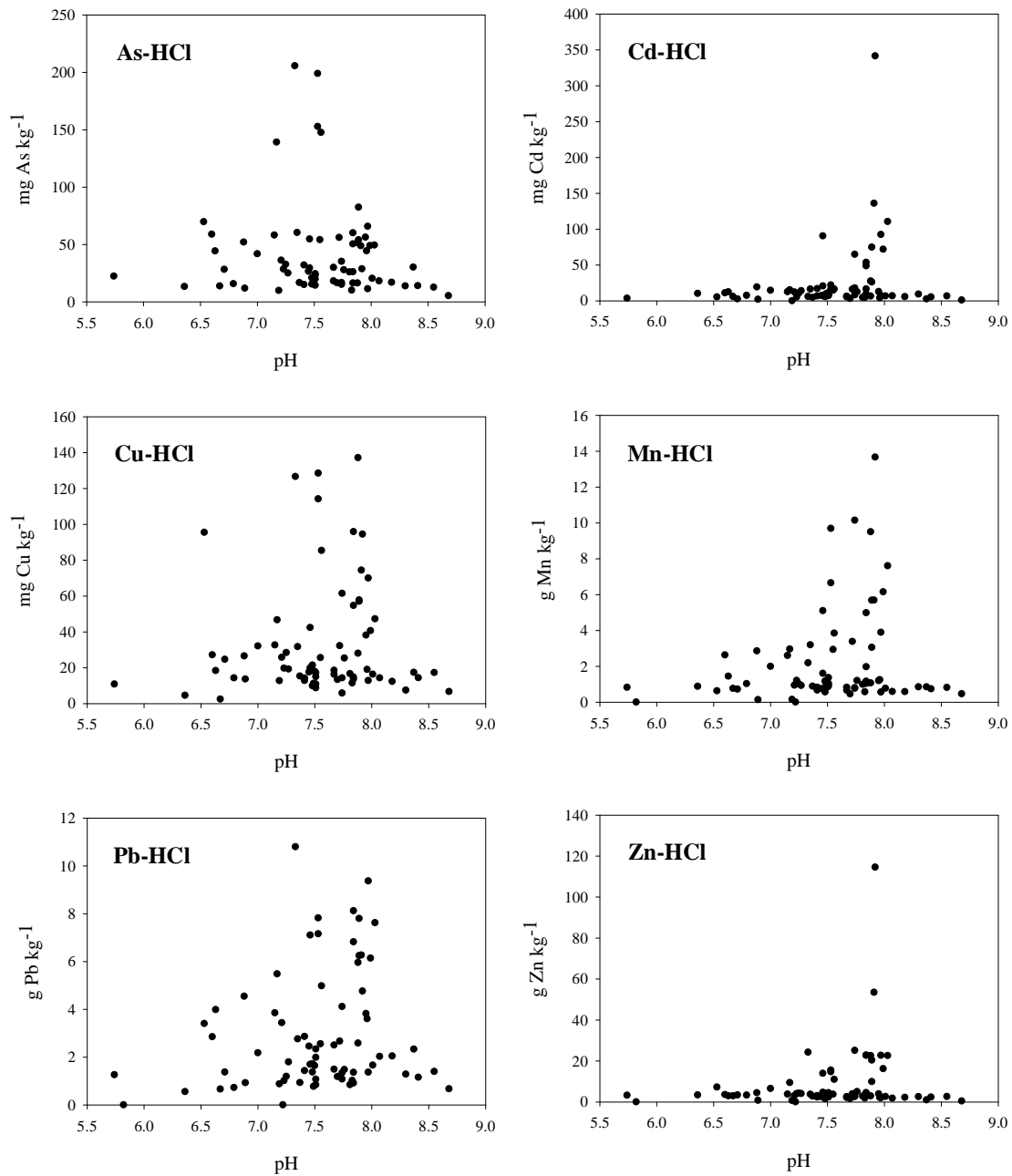


Figura 4.28. Niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn extraídos con HCl 1 N en función del pH de los suelos del saladar de **Lo Poyo**. Obsérvese la tendencia al incremento en las cantidades extraídas conforme el pH del suelo aumenta, hasta llegar a un valor entorno a 8, donde se produce una caída brusca en las concentraciones de todos los elementos.

4.4.4. ACUMULACIÓN Y TRANSLOCACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LA VEGETACIÓN

4.4.4.1. Rizoconcreciones

La presencia de rizoconcreciones sobre las raíces finas de *Phragmites australis* era esperable ya que para esta especie, que presenta un aerénquima muy desarrollado, se ha demostrado la liberación activa de oxígeno a través de las raíces adventicias y laterales (Armstrong y Armstrong, 1987). De hecho, en carrizo ya se ha descrito la presencia de placas de Fe (Crowder y Macfie, 1986; Crowder et al., 1987; St-Cyr y Crowder, 1989). Las rizoconcreciones están formadas principalmente por precipitados de óxidos e hidróxidos de Fe(III), como ya se citó en la introducción, de ahí la concentración extremadamente elevada de este metal (230.4 g kg^{-1}), superior a la del suelo (141.8 g kg^{-1}) (Tabla 4.13) y a la encontrada en las rizoconcreciones de otras especies: *Spartina maritima* ($117 \pm 16 \text{ g kg}^{-1}$: Sundby et al., 1998) y *Halimione portulacoides* (170 g kg^{-1} : Caetano y Vale, 2002; Vale et al., 2003). En estas estructuras el Mn se encuentra precipitado o coprecipitado con el Fe (Caetano y Vale, 2002), luego sería esperable un enriquecimiento también para este elemento (Sundby et al., 1998; Caetano y Vale, 2002; Vale et al., 2003). Sin embargo, los niveles de Mn en suelo y rizoconcreciones fueron muy parecidos, lo que concuerda con los resultados de Vale et al. (1990) que encontraron valores de Mn en rizoconcreciones de *Spartina maritima* muy variables, algunos de ellos por debajo de los niveles en suelo. Este comportamiento puede deberse a un desplazamiento del Mn en las rizoconcreciones por las cantidades tan elevadas de Fe que presentan estas estructuras. Además, y como se comentó en la introducción, las rizoconcreciones también se encuentran enriquecidas en otros elementos como Cd, Cu, Pb y Zn, lo que concuerda con los valores obtenidos en nuestro trabajo para Cd y Zn; sin embargo, los niveles de Pb y Cu en suelo y rizoconcreciones fueron muy parecidos. Quizás, el no enriquecimiento en Pb y Cu pueda deberse, de la misma forma que para el Mn, a un desplazamiento causado en este caso por el Zn, cuya cantidad en las rizoconcreciones de carrizo analizadas (41.3 g kg^{-1}) supera en uno o dos órdenes de magnitud a los encontrados en los trabajos citados anteriormente (Tabla 4.13). La presencia de rizoconcreciones sobre las raíces de *P. australis* y las elevadas concentraciones de metales que presentan, superiores a las del suelo rizosférico asociado, podrían indicar un posible papel protector de estas estructuras contra la

absorción de elementos tóxicos por el carrizo, como ya se ha apuntado para otras especies (Sundby et al., 1998; Caetano y Vale, 2002; Vale et al., 2003).

4.4.4.2. Acumulación de metales pesados y arsénico en los tejidos vegetales

Los niveles de metales pesados y As en los diferentes tejidos de las plantas que se desarrollan en suelos ricos en estos elementos son muy variables. La absorción va a depender de la biodisponibilidad de esos elementos, que en última instancia está determinada tanto por factores externos (asociados al suelo: pH, Eh, contenido de humedad del suelo, nutrientes -nitrógeno y fósforo-, los propios niveles de metales pesados y As, la capacidad de intercambio catiónico, etc.) como internos (asociados a la planta: la especie concreta, su estado de madurez, variaciones estacionales, la presencia de placas de hierro sobre las raíces, etc.) (Fitzgerald et al., 2003; Greger, 2004; Yoon et al., 2004; Deng et al., 2006).

En nuestro caso, las especies recolectadas dentro de un mismo saladar presentaron distintas concentraciones de metales, indicando sus diferentes capacidades para la absorción de los elementos analizados (Alloway et al., 1990; Deng et al., 2004). Aparte, dentro de una misma especie, cada metal mostró un nivel de absorción distinto, distribuyéndose de forma desigual entre las diferentes partes de cada planta (Deng et al., 2004) (Figuras 4.5 a 4.12).

Como ya se comentó en el apartado de resultados, las mayores concentraciones de los elementos analizados se encontraron principalmente en las raíces. Este patrón de acumulación ya ha sido descrito en numerosos trabajos (Stoltz y Greger, 2002; Fitzgerald et al., 2003; Reboreda y Cacador, 2007b; Caetano et al., 2008; Sousa et al., 2008). Las raíces son consideradas la principal barrera para el transporte de Pb y otros elementos tóxicos hacia las partes aéreas de las plantas; de hecho, para la mayoría de los metales la velocidad de translocación de las raíces a las hojas es mucho menor que la velocidad de extracción de metales por la raíz (Huang y Cunningham, 1996; Blaylock y Huang, 2000).

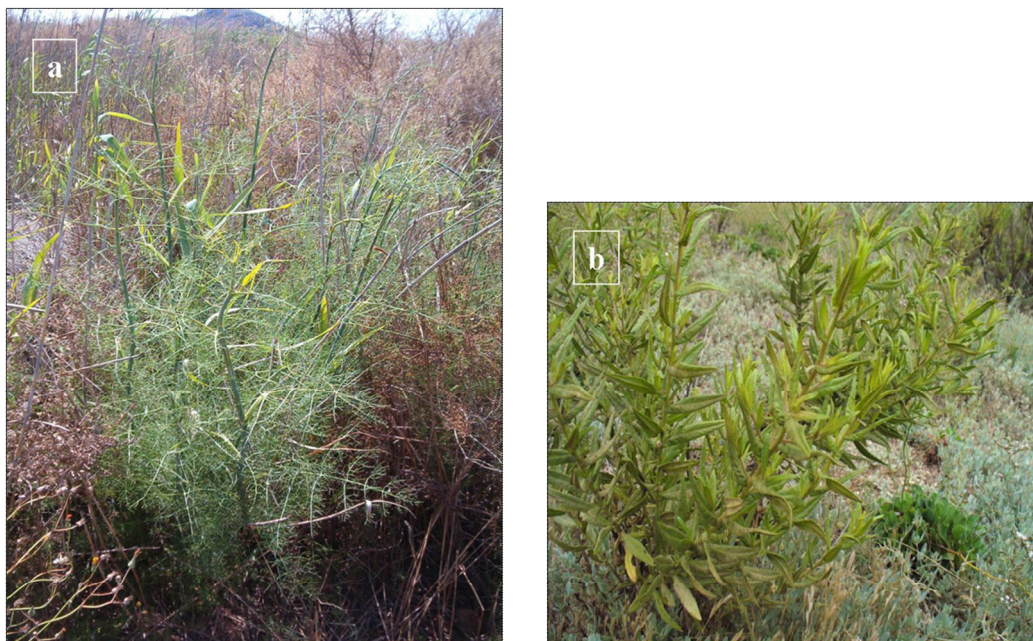
Trabajos previos llevados a cabo con estas mismas especies o con otras similares mostraron concentraciones de metales superiores, inferiores o del mismo rango a las de

este trabajo. Poschenrieder et al. (2001) encontraron, en raíces y parte aérea de *Foeniculum vulgare* (Fotografía 4.1a), niveles de Cu similares a los de nuestro estudio; catalogando al hinojo como una especie resistente a altas concentraciones de este metal en el suelo. Los niveles de Cu y Mn determinados por Swaileh et al. (2004) y por Shallari et al. (1998) en parte aérea de *Dittrichia viscosa* (Fotografía 4.1b) fueron del mismo rango que los presentes en esta especie en los saladares del Carmolí y Lo Poyo; sin embargo, en estos dos parajes los niveles de Cd, Pb y Zn fueron más elevados, especialmente los dos últimos elementos en Lo Poyo, con valores tan altos en tallo verde como $452 \pm 323 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ y $638 \pm 279 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ respectivamente. *Tamarix boveana* (Fotografía 4.2a) y *Tamarix canariensis* presentaron niveles similares de Cu y Mn en las partes aéreas que el arbusto leñoso *Tamarix nilotica*, muestreado por Ali et al. (2001) en el desierto de Egipto, y que *Tamarix gallica*, analizado por Pavlovi et al. (2004). En ambos estudios, los niveles de Zn en parte aérea (entre 26 y 35 $\text{mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) fueron bastante menores que los presentados por los taráis muestreados en el Carmolí y Lo Poyo. *Asparagus stipularis*, una de las especies consumidas por la población, acumuló los elementos en las partes aéreas en un rango similar a *Asparagus officinalis*, otra especie de esparraguera analizada por Brandt y Richard Jr. (1996). *Helichrysum stoechas*, una especie de tomillar muestreada en las dunas de Lo Poyo, mostró niveles de Cu en raíces y partes aéreas bastante menores a los encontrados por Nkoane et al. (2005) en *Helichrysum candolleianum*, si bien esta especie creció sobre suelos con niveles de Cu muy superiores a los presentes en Lo Poyo. Los niveles de Cd en las partes aéreas de *Inula crithmoides* (Fotografía 4.2b), un matorral halófito recogido en Lo Poyo, fueron del mismo rango que los mostrados por Zurayk et al. (2001) para esta misma especie, aunque estos autores la cultivaron en perlita, inoculando los elementos tóxicos disueltos en la solución nutritiva.

Reboreda y Caçador (2007b) determinaron las concentraciones de Cd, Cu y Pb en raíces y partes aéreas de *Halimione portulacoides* (Fotografía 4.3a) recolectada en saladares del estuario del río Tajo. Los niveles de estos tres metales en las raíces fueron mayores que los presentados por esta misma especie en el Carmolí y Lo Poyo, sin embargo, los niveles de Pb y Cd fueron del mismo orden en las partes aéreas, aunque los de Cu siguieron siendo menores. Los valores de metales pesados encontrados por Sousa et al. (2008) en diferentes partes de *H. portulacoides* fueron del mismo rango que los presentes en este trabajo. *Sarcocornia fruticosa*, una de las especies halófitas más

abundante en ambos saladares, acumuló As, Cd, Cu, Mn y Zn en parte aérea en niveles semejantes a los presentados por Caetano et al. (2008), sin embargo, en el presente trabajo los niveles de As y Cu en raíz fueron bastante menores a los obtenidos por los autores citados, con valores tan elevados como 1202 mg kg⁻¹ p.s. para As y 355 mg kg⁻¹ p.s. para Cu. En ese estudio los niveles de metales en las raíces estuvieron entre 2 y 4 órdenes de magnitud por encima que los de las partes aéreas, sin embargo, esto no siempre se cumplió para las muestras recogidas en el Carmolí y Lo Poyo.

García et al. (2003) determinaron Pb en partes aéreas y subterráneas de varias especies autóctonas de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (*Sporobolus pungens*, *Lygeum spartum* -Fotografía 4.3b-, *Arthrocnemum macrostachyum*); en su estudio, *S. pungens*, una de las gramíneas recolectadas en Lo Poyo, alcanzó niveles en parte aérea superiores a 200 mg kg⁻¹, similares a los obtenidos en Lo Poyo. Sin embargo, en este saladar los niveles de Pb en raíces fueron un orden de magnitud menores. *L. spartum* y a *A. macrostachyum* presentaron niveles de acumulación de Pb similares. Conesa et al. (2007a) catalogaron a *Asparagus stipularis*, *Dittrichia viscosa*, *Lygeum spartum*, *Thymelaea hirsuta*, *Helichrysum decumbens*, *Zygophyllum fabago*, *Tamarix canariensis*, *Atriplex halimus* (Fotografía 4.4a) y *Limonium* sp. (todas ellas encontradas en los pantanos de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión) como especies tolerantes a altos niveles de metales en el suelo. Estos mismos autores (Conesa et al. 2006, 2007a, 2007b) determinaron el contenido de Pb en raíces y parte aérea de varias de las especies citadas, destacando los niveles de Zn en parte aérea de *L. spartum* (< 50 mg kg⁻¹ p.s.), muy inferiores a los encontrados para esta especie en el Carmolí, y los de Pb en parte aérea de *Limonium* sp. (> 350 mg kg⁻¹ p.s.), un orden de magnitud por encima de los presentados por *Limonium cossonianum* (Fotografía 4.4b) en el Carmolí y Lo Poyo. *Zygophyllum fabago*, creciendo en los pantanos de estériles de la Sierra Minera, acumuló Pb en todos sus tejidos (> 70 mg kg⁻¹ p.s.) y Zn en raíces (> 700 mg kg⁻¹ p.s.) en mayor grado que en Lo Poyo.



Fotografía 4.1. *Foeniculum vulgare* (Foto: Francisco José Jiménez Cárceles) (a) y *Dittrichia viscosa* (b).



Fotografía 4.2. *Tamarix boveana* (Foto: Francisco José Jiménez Cárceles) (a) e *Inula crithmoides* (b).



Fotografía 4.3. *Halimione portulacoides* (a) y *Lygeum spartum* (Foto: Francisco José Jiménez Cárceles) (b).



Fotografía 4.4. *Atriplex halimus* (Foto: Francisco José Jiménez Cárceles) (a) y *Limonium cossonianum* (b).

En cuanto a *Phragmites australis* (Fotografía 4.5a), numerosos trabajos han puesto de manifiesto su capacidad para acumular diferentes metales, principalmente en las raíces (Samecka-Cymerman y Kempers, 2001; Fitzgerald et al., 2003; Windham et al., 2003; Batty y Younger, 2004; Bragato et al., 2006; Vymazal et al., 2007). Por ejemplo, Fitzgerald et al. (2003) indicaron una acumulación simultánea de Cu y Pb en raíces y partes aéreas de carrizo; Samecka-Cymerman y Kempers (2001) encontraron que Mn era el metal que mayor concentración presentaba en las hojas de esta especie (entre 82 y 164 mg kg⁻¹ p.s.); Vymazal et al. (2007) determinaron los niveles de Zn, Cu, Pb y Cd en hojas, tallos, raíces y rizomas de *P. australis* crecida en humedales artificiales, encontrando el siguiente orden de acumulación: raíces × rizoma > hojas > tallo, orden similar al mostrado por Windham et al. (2003), aunque para estos últimos autores los rizomas mostraron la menor eficacia de acumulación; y por último, Bragato et al. (2006) obtuvieron bajos niveles de Cu y Zn en las partes aéreas de carrizo crecido en un humedal artificial (entre 4.5-14.5 mg kg⁻¹ p.s. para Cu y entre 6.5-14 mg kg⁻¹ p.s. para Zn). Los resultados para esta especie en el Carmolí y Lo Poyo indicaron claramente una acumulación preferencial en las raíces; no obstante, los niveles de Zn en hojas (hasta 309 mg kg⁻¹ p.s.) y los de Pb y Zn en las raíces del carrizo crecido en el Carmolí (hasta 2788 y 2203 mg kg⁻¹ p.s. respectivamente) fueron muy superiores a cualquiera de los obtenidos por otros autores.

Numerosos estudios se han centrado en la acumulación de metales por especies típicas de los juncuales, debido a su abundancia y amplia distribución en los saladares. Almeida et al. (2006a, 2006b) obtuvieron los mayores niveles de metales en las raíces de *Juncus maritimus* (-en mg kg^{-1} p.s.-, Cd: 0.5-1, Cu: é 20, Mn: 50-150, Pb: 60-75, Zn: 100-150) y *Scirpus maritimus* (-en mg kg^{-1} p.s.-, Cd: 0.25-1, Cu: 20-30, Mn: é 150, Pb: 100-250, Zn: é 100), seguido de las hojas y rizomas. En el presente trabajo los niveles de metales estuvieron en el rango de los obtenidos en los estudios citados, con una acumulación preferencial en las partes subterráneas (raíces y rizomas) para las dos especies analizadas (*J. maritimus* y *Scirpus holoschoenus* -Fotografía 4.5b-). En otras especies (*Juncus effusus* y *Scirpus cyperinus*) Mays y Edwards (2001) detectaron una tendencia similar (raíces > rizomas > hojas). Por otro lado, los contenidos de As y Pb en las partes aéreas de *Scirpus holoschoenus* (As: 8.0 mg kg^{-1} p.s., Pb: 51.7 mg kg^{-1} p.s.), *Juncus effusus* (As: 8.5 mg kg^{-1} p.s., Pb: 22.4 mg kg^{-1} p.s.) y *Juncus conglomeratus* (As: 23.5 mg kg^{-1} p.s., Pb: 84.8 mg kg^{-1} p.s.), determinados por Freitas et al. (2004), fueron superiores a los obtenidos para el Carmolí y Lo Poyo.



Fotografía 4.5. *Phragmites australis* (Foto: Francisco José Jiménez Cárceles) (a) y *Scirpus holoschoenus* (b).

Las correlaciones entre las concentraciones en las raíces de los diferentes elementos tóxicos fueron positivas significativas, lo que indica una acumulación simultánea de todos ellos (Tablas 4.20 y 4.21). Resultados similares se obtuvieron para

el tallo verde y para el tallo leñoso, con las hojas presentando una relación no tan evidente.

Como ya se comentó en el apartado de resultados, se observó una mayor acumulación en los tallos verdes respecto a los tallos leñosos. Este comportamiento es opuesto al obtenido por Álvarez-Rogel et al. (2004), pues estos autores encontraron mayores concentraciones de Zn y Pb en los tallos leñosos de *S. fruticosa* y *A. macrostachyum* en muestras de Lo Poyo en comparación con los tallos verdes. Este resultado lo atribuyeron a un mecanismo de defensa o tolerancia por el cual los metales eran acumulados en los tejidos menos activos fotosintéticamente para evitar situaciones de estrés (Sawidis et al., 1995; Carbonell et al., 1998; Windham et al., 2003). Sin embargo, en el presente trabajo esas mismas especies presentaron un comportamiento claramente invertido para todos los elementos, lo que podría deberse a que bajo diferentes condiciones del suelo, o en diferentes épocas del año, la distribución de los elementos entre los diferentes tejidos de las plantas puede variar significativamente. Así, en el estudio de Álvarez-Rogel et al. (2004) las parcelas estuvieron localizadas en una zona muy específica y homogénea de Lo Poyo, sin embargo, en este trabajo la distribución de las parcelas fue más heterogénea, y por tanto los resultados de acumulación de metales pesados y As serían mucho más representativos. Varios trabajos han puesto de manifiesto la gran variabilidad espacial y temporal en las condiciones geoquímicas de los suelos de los humedales (Otero y Macías, 2002; Otero et al., 2009), y cómo esta variabilidad puede implicar una mayor o menor absorción de metales pesados por la vegetación (Almeida et al., 2006a). Por otro lado, el muestreo de la vegetación en el estudio de Álvarez-Rogel et al. (2004) se realizó durante otoño-invierno y en el presente trabajo en primavera. De hecho, numerosos estudios han encontrado variaciones estacionales del contenido de metales pesados en los diferentes tejidos de las especies típicas de saladares (Caçador et al., 2000; Weis y Weis, 2004; Almeida et al., 2006a), enfatizando que dicha variación depende del elemento y de la especie en particular.

Tabla 4.20. Matriz de correlaciones paramétricas de Pearson entre los niveles de metales pesados y As en las raíces de las especies analizadas en el Carmolí. Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 43$.

	As raíz	Cd raíz	Cu raíz	Mn raíz	Pb raíz	Zn raíz
As raíz	1					
Cd raíz	0.491**	1				
Cu raíz	0.854**	0.462**	1			
Mn raíz	0.435**	0.547**	0.406**	1		
Pb raíz	0.972**	0.506**	0.793**	0.453**	1	
Zn raíz	0.872**	0.691**	0.833**	0.574**	0.871**	1

Tabla 4.21. Matriz de correlaciones paramétricas de Pearson entre los niveles de metales pesados y As en las raíces de las especies analizadas en Lo Poyo. Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 64$.

	As raíz	Cd raíz	Cu raíz	Mn raíz	Pb raíz	Zn raíz
As raíz	1					
Cd raíz	0.009	1				
Cu raíz	0.360**	0.651**	1			
Mn raíz	0.475**	0.298*	0.317*	1		
Pb raíz	0.742**	0.375**	0.642**	0.486**	1	
Zn raíz	0.253*	0.766**	0.655**	0.445**	0.503**	1

En ningún caso se superaron los límites de contenido de metales en parte aérea a partir de los cuales una especie es considerada hiperacumuladora. Dichos límites (en peso seco) son: 100 mg kg⁻¹ para Cd, 1000 mg kg⁻¹ para Cu y Pb, y 10000 mg kg⁻¹ para Mn y Zn (Baker y Brooks, 1989; Baker et al., 2000). Para As todavía no se ha establecido un umbral, no obstante la escasa acumulación presentada en las partes aéreas permite afirmar que ninguna de las especies estudiadas sería susceptible de ser incluida en dicha categoría (Baker y Brooks, 1989; Baker et al., 2000).

4.4.4.3. Factores de bioconcentración y translocación. Interacciones suelo-planta

La capacidad de una planta para acumular los metales presentes en el suelo puede valorarse usando el factor de bioconcentración (BCF en sus siglas en inglés), que se define como la relación entre la concentración de un metal en las raíces respecto a su concentración en el suelo. Así mismo, la capacidad de una planta para translocar metales de las raíces a las partes aéreas se mide usando el factor de translocación (TF en sus siglas en inglés), que se define como la relación entre la concentración de un metal en las partes aéreas respecto a las raíces (Yoon et al., 2006). De modo que, combinando los valores de BCF y TF obtenidos para cada especie y cada metal, pueden extraerse conclusiones respecto a la capacidad fitoextractora o fitoestabilizadora de una especie determinada para cada elemento en particular. En la fitoestabilización la planta

inmoviliza los metales absorbiéndolos y acumulándolos en las raíces, adsorbiéndolos sobre ellas o inmovilizándolos en la rizosfera. O lo que es lo mismo, una especie que adopte la estrategia de exclusión presentará generalmente BCFs > 1 con TFs < 1 . Por contra, en la fitoextracción, para que sea efectiva, es necesario que la planta acumule los metales en las partes aéreas, es decir, que presente TFs > 1 , generalmente con BCFs también mayores que 1 (Stoltz y Greger, 2002; Deng et al., 2004; Nkoane et al., 2005; Yoon et al., 2006). En el presente trabajo, como se ha analizado el contenido de metales en diferentes partes aéreas (tallo verde, tallo leñoso y hojas) se definieron 3 tipos de TFs, uno para cada combinación.

4.4.4.3.1. Factores de bioconcentración

En las Tablas 4.22 y 4.23 se presentan los BCFs para cada especie. Los valores fueron menores que los obtenidos por otros autores (Stoltz y Greger, 2002; Kim et al. 2003, Yoon et al. 2004) y casi siempre inferiores a 1. Este comportamiento tan homogéneo se debe a que los suelos de estos saladares se encuentran fuertemente contaminados por metales pesados y As, como se ha señalado más arriba; de modo que, aunque la mayoría de las especies acumulan los metales principalmente en las raíces, el BCF siempre es menor que 1. Por ejemplo, en el Carmolí las raíces de carrizo acumularon una media de $1802 \pm 407 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn y las de *Juncus maritimus* en Lo Poyo una media de $1130 \pm 681 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn. Sin embargo, como los niveles de Zn en los suelos son muy elevados, se obtuvo siempre un factor menor que 1. En el Carmolí los mayores BCFs para cada metal (siempre menores que 1) se presentaron, de forma general, en *Phragmites australis*. En Lo Poyo, en cambio, la variabilidad fue mayor. En este paraje, para el Cd, el BCF fue mayor que 1 solamente para dos casos: *Halimione portulacoides* en la parcela 6 (1.40) y *Elymus farctus* en la parcela 9 (1.04). Si bien hay que resaltar que sus respectivos suelos rizosféricos presentaron de los valores más bajos encontrados de cadmio total (8.36 mg kg^{-1} y 6.75 mg kg^{-1} respectivamente). Por tanto, tratar de aplicar en estas zonas los requisitos necesarios para considerar a una especie válida para un programa de fitoestabilización (BCF > 1 junto con TF < 1) podrían llevar a engaño, extrayendo unas conclusiones erróneas.

Si se realiza una media general de los BCFs para cada metal se obtiene que el orden de eficiencia en la absorción de metales en el Carmolí fue: Cd \gg Cu $>$ Mn $>$ Zn

> As > Pb y en Lo Poyo: Cd >> Cu > Zn > Mn > As > Pb. Así, puede resaltarse que la eficacia fue prácticamente la misma en los dos saladares (con el Mn y el Zn intercambiados) y, aunque el cadmio fue de los metales que presentó niveles más bajos en las raíces, la capacidad de absorción relativa de este elemento fue la mayor con diferencia, teniendo en cuenta los niveles que este metal presentó en el suelo.

[El texto continúa en la página 216]

Tabla 4.22. Valores del factor de bioconcentración (BCF) para las diferentes especies recolectadas en la **Marina del Carmolí**; n = 3. (DE = desviación estándar; las rayas horizontales indican elemento no detectado en la raíz y por tanto imposibilidad de calcular el BCF).

Especie	As		Cd		Cu		Mn		Pb		Zn	
	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE
Almarjales y pastizales salinos												
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	0.03	0.03	-	-	0.05	0.05	0.07	0.09	0.02	0.02	0.02	0.02
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	0.02	0.03	0.12	0.03	0.06	0.03	0.03	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01
<i>Juncus maritimus</i>	0.04	0.03	0.33	0.00001	0.16	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.06	0.03
<i>Scirpus holoschoenus</i>	0.04	0.03	0.30	0.24	0.16	0.03	0.07	0.04	0.06	0.02	0.08	0.01
<i>Phragmites australis</i>	0.13	0.10	0.46	0.37	0.21	0.03	0.41	0.27	0.13	0.09	0.23	0.11
Matorrales halófitos, albardinales y árboles												
<i>Halimione portulacoides</i>	0.005	0.0003	0.12	0.09	0.03	0.01	0.07	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01
<i>Limonium cossonianum</i>	0.02	0.003	0.16	0.05	0.10	0.01	0.04	0.03	0.02	0.01	0.03	0.005
<i>Lygeum spartum</i>	0.04	0.01	0.28	0.30	0.07	0.03	0.07	0.08	0.02	0.02	0.04	0.03
<i>Suaeda vera</i>	0.005	0.004	0.10	0.02	0.10	0.10	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
<i>Tamarix boveana</i>	-	-	0.08	0.02	0.03	0.01	0.15	0.16	0.004	0.001	0.03	0.01
Otros												
<i>Asparagus stipularis</i>	-	-	0.24	0.12	0.04	0.04	0.02	0.01	0.01	0.003	0.03	0.02
<i>Atriplex halimus</i>	-	-	0.06	0.06	0.05	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02
<i>Dittrichia viscosa</i>	0.005	0.0005	0.13	0.08	0.09	0.04	0.03	0.02	0.01	0.001	0.02	0.003
<i>Foeniculum vulgare</i>	-	-	0.08	0.07	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005

Tabla 4.23. Valores del factor de bioconcentración (BCF) para las diferentes especies recolectadas en el saladar de **Lo Poyo**; n = 3. (DE = desviación estándar; las rayas horizontales indican elemento no detectado en la raíz y por tanto imposibilidad de calcular el BCF).

Especie	As		Cd		Cu		Mn		Pb		Zn	
	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE
Almarjales y pastizales salinos												
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	0.06	0.08	0.29	0.31	0.13	0.06	0.02	0.01	0.08	0.07	0.04	0.03
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	0.02	0.02	0.07	0.01	0.05	0.004	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.005
<i>Juncus maritimus</i>	0.07	0.07	0.49	0.45	0.33	0.18	0.03	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02
<i>Phragmites australis</i>	0.04	0.05	-	-	0.14	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
Matorrales halófitos, albardinales y árboles												
<i>Halimione portulacoides</i>	-	-	0.70	0.98	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.003	0.03	0.03
<i>Inula crithmoides</i>	-	-	0.30	0.04	0.21	0.21	0.05	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03
<i>Limonium caesium</i>	-	-	-	-	0.06	0.04	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01
<i>Limonium cossonianum</i>	-	-	-	-	0.05	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
<i>Suaeda vera</i>	-	-	0.15	0.03	0.10	0.04	0.02	0.004	0.01	0.004	0.02	0.001
<i>Lygeum spartum</i>	0.03	0.01	-	-	0.08	0.02	0.14	0.12	0.04	0.01	0.05	0.003

Continuación de la tabla 4.23.

Especie	As		Cd		Cu		Mn		Pb		Zn	
	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE	media	DE
Pastizales de dunas												
<i>Elymus farctus</i>	0.03	0.02	0.78	0.37	0.07	0.03	0.19	0.07	0.04	0.03	0.10	0.01
<i>Sporobolus pungens</i>	-	-	0.30	0.23	0.04	0.03	0.04	0.02	0.01	0.002	0.09	0.05
Tomillares de dunas												
<i>Asteriscus maritimus</i>	0.01	0.003	0.34	0.11	0.11	0.07	0.03	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02
<i>Crucianella maritima</i>	-	-	0.55	0.04	0.06	0.03	0.04	0.03	0.01	0.001	0.12	0.04
<i>Helycrysum stoechas</i>	-	-	-	-	0.04	0.02	0.04	0.02	0.01	0.005	0.02	0.01
<i>Pancratium maritimum</i>	0.03	0.02	0.70	0.09	0.25	0.08	0.09	0.12	0.04	0.03	0.11	0.10
<i>Teucrium capitatum</i>	-	-	-	-	0.14	0.10	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
Otros												
<i>Asparagus stipularis</i>	0.01	0.002	0.27	0.07	0.02	0.01	0.02	0.004	0.01	0.003	0.02	0.01
<i>Dittrichia viscosa</i>	0.005	0.004	0.15	0.04	0.06	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
<i>Foeniculum vulgare</i>	-	-	0.19	0.07	0.04	0.03	0.05	0.04	0.02	0.01	0.03	0.02
<i>Thymelaea hirsuta</i>	-	-	0.18	0.07	0.03	0.03	0.03	0.01	0.004	0.002	0.02	0.01
<i>Zygophyllum fabago</i>	-	-	0.10	0.003	0.05	0.02	0.02	0.01	0.003	0.003	0.03	0.01

4.4.4.3.2. Factores de translocación

En contraposición a los BCFs, los TFs fueron muy heterogéneos, variando entre especies dentro de un mismo saladar, y entre elementos dentro de una misma especie (Tablas 4.24 a 4.29). Por ejemplo, en Lo Poyo, *Thymelaea hirsuta* presentó TFs (tallo verde/raíz) > 1 para Zn en las tres parcelas donde se recolectó, pero en este mismo saladar y justo en estas mismas tres parcelas, *Lygeum spartum* mostró TFs (tallo verde/raíz) < 1 para Zn. En El Carmolí *Atriplex halimus* presentó en todas las parcelas donde se recolectó TFs (tallo verde/raíz) < 1 para Cu; en cambio, esta misma especie en este mismo saladar mostró siempre TFs (tallo verde/raíz) > 1 para Mn. Deng et al. (2004) obtuvieron una heterogeneidad similar en diferentes especies de tres humedales contaminados por actividades mineras. En el trabajo de estos autores la translocación de Pb, Zn, Cu y Cd hacia las partes aéreas fue prácticamente nula, sin embargo, en las especies analizadas en el Carmolí y Lo Poyo la translocación se presentó con bastante mayor frecuencia, como se detallará a continuación. En nuestro estudio, como generalmente no se detectó As en las partes aéreas, y a veces incluso en las raíces, los TFs no se pudieron calcular en la mayoría de los casos, y por tanto se decidió no incluir los datos de translocación para este metaloide en las Tablas 4.24 a 4.29.

Los TFs (tallo verde/raíz) para Pb en el Carmolí (Tabla 4.24) estuvieron siempre por debajo de 1, excepto en unas pocas especies en alguna parcela en particular (*Atriplex halimus* en la parcela 1, *Dittrichia viscosa* en la parcela 7, *Halimione portulacoides* en la parcela 8, *Suaeda vera* en la parcela 3 y *Tamarix boveana* en las parcelas 4 y 5). La escasa translocación de plomo puede explicarse como un mecanismo de exclusión para proteger a la planta de la toxicidad de este metal. El plomo puede ser tóxico para la actividad fotosintética, para la síntesis de clorofila y para enzimas antioxidantes (Kim et al., 2003; Yoon et al., 2006). Sin embargo, en Lo Poyo sí que se encontraron bastantes especies capaces de translocar plomo, principalmente de la raíz al tallo verde, aunque también en algunos casos al tallo leñoso (Tablas 4.27 y 4.28). Entre ellas podemos destacar *Asteriscus maritimus* (Fotografía 4.6a), *Crucianella maritima*, *Dittrichia viscosa*, *Helichrysum stoechas*, *Sporobolus pungens* (Fotografía 4.6b) y *Thymelaea hirsuta*. Algunos de estos valores del TF en Lo Poyo llegaron a ser tan altos como 17.48 para *Dittrichia viscosa* y como 16.42 para *Crucianella maritima*, ambos en la parcela 9. Estos factores de translocación son muy superiores a los encontrados en

estudios realizados en otras zonas contaminadas con plomo, aunque para otras especies diferentes (Stoltz y Greger, 2002; Deng et al., 2004; Yoon et al., 2006). Por ejemplo, para Deng et al. (2004) el TF más elevado fue de 0.80 en *Typha angustifolia* y para Yoon et al. (2006) de 1.6 en *Cyperus esculentus*; no obstante, hay que tener en cuenta que estas dos últimas especies se presentan en ambientes lacustres, por lo que su estrategia de acumulación y translocación puede ser totalmente diferente a la de las especies recolectadas en Lo Poyo.



Fotografía 4.6. *Asteriscus maritimus* (a) y *Sporobolus pungens* (b).

En cuanto al Cd, Mn y Zn en el Carmolí, se describieron cuatro especies que translocaban simultáneamente estos tres metales al tallo verde: *Atriplex halimus*, *Dittrichia viscosa*, *Foeniculum vulgare* y *Halimione portulacoides*. Para esta última especie Sousa et al. (2008) encontró una acumulación preferencial de Zn y Cd en las raíces, resultados opuestos a los del presente trabajo. Además *Sarcocornia fruticosa* presentó TFs (tallo verde/raíz) > 1 para Cd y Mn. El Cu en el Carmolí, al igual que el Pb, no se translocó prácticamente (salvo en *Asparagus stipularis* y *Tamarix boveana*), resultados que son similares a los obtenidos en otros estudios (Deng et al. 2004; Das y Maiti, 2007). También se observó que los TFs tallo leñoso/raíz y hojas/raíz eran de forma general menores que 1, aunque hubo algunas excepciones; por ejemplo, *Tamarix boveana* presentó TF (tallo leñoso/raíz) > 1 para Cd y Cu, *Dittrichia viscosa* para Cd y *Atriplex halimus* para Cd, Mn, Pb y Zn.

En Lo Poyo, se encontraron numerosas especies que translocaban simultáneamente Mn, Zn, Cu a los tallos verdes y a veces incluso Cd. Por ejemplo, *Asteriscus maritimus*, *Dittrichia viscosa*, *Helichrysum stoechas*, *Sporobolus pungens*, *Thymelaea hirsuta* y *Zygophyllum fabago*; muchas de estas especies son las mismas que translocaban Pb. Además se detectó un número bastante mayor de especies capaces de translocar Cu en Lo Poyo que en el Carmolí, lo que podría deberse a la variedad de condiciones presentes en los suelos del primero de ellos, lo que posiblemente influyó en la capacidad de translocación, como se comentará más adelante en este apartado. El TF más elevado de Cu fue de 12.80 en la parcela 3 para *Thymelaea hirsuta*, similar al encontrado por Yoon et al. (2006) en *Phyla nodiflora* (12.0), aunque esta especie es típica de ambientes más húmedos, y muy superior a los determinados por Nkoane et al. (2005) en *Helichrysum candolleanum* y *Blepharis diversipina*.

En cuanto al TF (tallo verde/raíz) para Zn, los valores máximos encontrados en el Carmolí (parcela 1 de *Atriplex halimus*: 8.64) y en Lo Poyo (parcela 9 de *Dittrichia viscosa*: 9.46) fueron superiores a los encontrados por Yoon et al. (2006) en *Phyla nodiflora* (6.30), y por Das y Maiti (2007) en *Pycneus flavidus* (2.46). Estos últimos autores encontraron un TF para Mn de 2.71 en *Pycneus flavidus* y *Typha latifolia*, valores bastante menores al máximo determinado en el Carmolí (14.69 para *Halimione portulacoides* en la parcela 8) y Lo Poyo (14.64 para *Crucianella maritima* en la parcela 9). No obstante, hay que tener en cuenta nuevamente que las especies citadas (*Pycneus flavidus*, *Typha latifolia* y *Phyla nodiflora*) se encuentran en ambientes lacustres. Este hecho puede que haya tenido su importancia, ya que una mayor o menor humedad puede influir en la dinámica de los metales en el suelo y por tanto afectar a la absorción y translocación por parte de la planta.

En Lo Poyo los TFs tallo leñoso/raíz y hojas/raíz fueron generalmente, al igual que en el Carmolí, menores que 1 aunque hubo algunas excepciones, como por ejemplo *Sporobolus pungens* para Cu, Mn, Pb y Zn, y *Thymelaea hirsuta* Cu, Mn y Zn (tallo leñoso/raíz), o *Phragmites australis* y *Juncus maritimus* para Mn (en este caso para la translocación de la raíz a las hojas).

Es interesante destacar la elevada translocación de As hacia el tallo verde en *Dittrichia viscosa*, principalmente en Lo Poyo (TF en la parcela 3: 6.26 y en la parcela

10: 26.19), aunque la concentración alcanzada en las partes aéreas no sea elevada. De hecho, Martínez-Sánchez et al. (2008) ya pusieron de manifiesto que los mayores niveles de As en *Dittrichia viscosa* recolectada en la zona de influencia de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión se presentaban en las partes aéreas de esta especie.

De forma general, se encontró que los valores más altos para los TFs en Lo Poyo se obtuvieron en las especies de las dunas (*Asteriscus maritimus*, *Crucianella maritima*, *Helichrysum stoechas*, *Sporobolus pungens*, etc.), lo que hace que se deba tener cierta cautela en la interpretación de los resultados. Esto se debe a que en estas zonas el transporte de partículas contaminantes por el viento debe ser muy elevado y por tanto su deposición sobre las partes aéreas de la vegetación que allí se desarrolle. Shallari et al. (1998) apuntaron la posibilidad de que el simple lavado de las plantas con agua desionizada no fuese totalmente efectivo a la hora de eliminar los depósitos contaminantes transportados por el aire, al quedar éstos firmemente adheridos sobre la superficie de las partes aéreas. Este fenómeno puede que haya provocado la presencia de TFs mayores a los que realmente una especie concreta pueda mostrar, como consecuencia de la sobrevaloración del contenido de metales en las partes aéreas. Por otro lado, tampoco puede descartarse la posibilidad de que una parte de la absorción de los metales en estas especies se haya realizado a través de las partes aéreas (Haque et al., 2008), consecuencia directa de la deposición atmosférica de contaminantes, lo que habría implicado un elevado contenido de metales en estas partes y TFs > 1.

Basándose en una media general para cada metal de todos los TFs tallo verde/raíz puede afirmarse que en el Carmolí el orden de eficiencia en la translocación de metales fue: Mn > Zn > Cu > Pb y en Lo Poyo: Pb > Mn > Cu > Zn. Como puede observarse, no se incluyen el As y el Cd pues, debido a su escasa acumulación, no se detectaron estos elementos en muchas de las muestras, por lo que no se pudieron calcular los TFs en la mayoría de los casos.

Una vez conocido el comportamiento de cada especie en el saladar donde se recogió, se intentó comprobar si entre las especies comunes a ambos parajes existían comportamientos similares, o claramente diferenciados, en cuanto a los factores de translocación para cada metal (tallo verde/raíz, tallo leñoso/raíz y hojas/raíz). Las comparaciones en este caso son bastante difíciles de interpretar pues, como se comentó

en el apartado 4.4.4.2, en estos saladares las parcelas de muestreo reflejaron una gran variabilidad espacial en las condiciones fisicoquímicas de los suelos, como demostró el análisis de gradientes (Figuras 4.3 y 4.4), lo que puede haber determinado el sentido del TF (> 1 o < 1).

Teniendo en cuenta esta importante apreciación se observó que, de forma general, los diferentes TFs para cada metal eran similares para las especies que se presentaban simultáneamente en ambos saladares. Por ejemplo, *Arthrocnemum macrostachyum* y *Phragmites australis* presentaron TF (tallo verde/raíz) < 1 para Cu, Pb y Zn en ambos saladares, *Limonium cossonianum* para Zn y Mn, y *Lygeum spartum* para Mn y Pb. En cuanto al TF tallo leñoso/raíz se puede destacar el comportamiento similar en *Arthrocnemum macrostachyum* para Cu, Pb y Zn; en *Dittrichia viscosa* para Mn, Pb y Zn; en *Sarcocornia fruticosa* para Cu, Mn, Pb y Zn; y en *Suaeda vera* para Cd, Cu, Zn y Pb, todos ellos con factores de translocación menores que 1. En cuanto al TF hojas/raíz, destaca el comportamiento similar en *Juncus maritimus* y *Phragmites australis* para Cu, Pb y Zn.

Tabla 4.24. Valores del factor de translocación (tallo verde/raíz) para las especies analizadas en la Marina del Carmolí; n = 3. (DE = desviación estándar; las rayas horizontales indican elemento no detectado en la raíz o en el tallo verde, y por tanto imposibilidad de calcular el TF).

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Almarjales y pastizales salinos						
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	1	-	0.10	2.38	0.14	0.76
	5	-	0.44	1.57	0.15	0.97
	8	-	0.24	0.37	0.16	0.20
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	1	2.08	0.90	0.37	0.03	0.44
	5	2.68	0.62	3.36	0.46	1.37
	8	0.09	0.18	1.60	0.01	0.07
<i>Phragmites australis</i>	2	0.19	0.24	0.28	0.01	0.26
	4	0.32	0.15	0.30	0.01	0.17
	8	-	-	-	-	-
Matorrales halófitos, albardinales y árboles						
<i>Halimione portulacoides</i>	1	1.36	0.37	1.06	0.17	1.45
	5	2.24	1.63	2.12	0.15	1.04
	8	1.61	0.69	14.69	9.19	3.60
<i>Limonium cossonianum</i>	1	-	-	-	-	-
	3	-	0.42	0.25	0.03	0.16
	6	-	0.24	0.09	0.03	0.16
<i>Lygeum spartum</i>	1	-	-	-	-	-
	3	1.85	0.45	0.71	0.69	1.18
	5	0.24	0.03	0.33	0.01	0.07
<i>Suaeda vera</i>	1	0.73	0.13	0.44	0.06	0.31

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
<i>Tamarix boveana</i>	3	-	1.94	0.90	2.38	0.93
	5	0.77	0.52	1.30	0.02	0.47
	1	-	0.75	0.30	0.04	0.41
	4	-	1.37	0.20	1.09	2.41
	5	-	1.42	0.20	1.03	1.02
Otros						
<i>Asparagus stipularis</i>	2	0.35	1.44	1.23	0.10	0.21
	7	0.71	1.34	0.09	0.07	0.12
	9	-	0.05	0.41	0.004	0.24
<i>Atriplex halimus</i>	1	15.43	0.91	6.93	1.93	8.64
	2	11.07	0.57	2.10	0.34	3.99
	3	-	0.80	1.61	0.43	2.83
	5	-	0.86	2.88	0.12	2.00
<i>Dittrichia viscosa</i>	5	1.06	0.97	1.72	0.54	0.74
	6	0.81	0.67	0.97	0.74	1.07
	7	3.11	1.77	4.48	2.89	2.25
<i>Foeniculum vulgare</i>	3	0.26	0.56	0.59	0.48	0.75
	7	1.23	1.12	1.54	0.07	1.78
	9	3.10	-	2.11	0.24	1.87

Tabla 4.25. Valores del factor de translocación (tallo leñoso/raíz) para las especies analizadas en la Marina del Carmolí; n = 3. (DE = desviación estándar; las rayas horizontales indican elemento no detectado en la raíz o en el tallo leñoso, y por tanto imposibilidad de calcular el TF).

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Almarjales y pastizales salinos						
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	1	-	0.83	0.42	0.19	0.30
	5	-	0.85	1.35	0.14	0.54
	8	-	0.34	0.18	0.05	0.12
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	1	0.37	0.22	0.06	0.24	0.12
	5	0.26	0.28	0.38	0.20	0.40
	8	0.54	0.28	0.42	0.04	0.17
Matorrales halófitos, albardinales y árboles						
<i>Halimione portulacoides</i>	1	0.59	0.40	0.28	0.12	0.78
	5	0.46	0.64	0.43	0.31	0.39
	8	-	0.13	2.06	1.00	0.79
<i>Suaeda vera</i>	1	0.37	0.12	0.53	0.10	0.28
	3	-	0.85	0.79	0.73	0.62
	5	0.41	0.24	1.48	0.06	0.43
<i>Tamarix boveana</i>	1	-	0.87	0.21	0.04	0.43
	4	1.41	1.27	0.09	0.54	0.50
	5	2.92	1.67	0.20	1.12	0.82
Otros						
<i>Asparagus stipularis</i>	2	0.26	1.66	3.31	0.21	0.59
	7	1.03	0.75	0.48	0.04	0.26
	9	-	-	0.38	0.002	0.27
<i>Atriplex halimus</i>	1	4.90	1.05	6.22	2.59	3.42
	2	3.09	0.37	0.95	0.30	1.59
	3	-	0.58	1.77	1.26	2.52
	5	-	0.58	5.79	0.39	1.97

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
<i>Dittrichia viscosa</i>	5	0.57	0.66	0.32	0.68	0.17
	6	1.18	0.27	0.23	0.06	0.18
	7	2.15	-	0.76	0.47	0.54

Tabla 4.26. Valores del factor de translocación (hojas/raíz) para las especies analizadas en la Marina del Carmolí; n = 3. (DE = desviación estándar; las rayas horizontales indican elemento no detectado en la raíz o en las hojas, y por tanto imposibilidad de calcular el TF).

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Almarjales y pastizales salinos						
<i>Juncus maritimus</i>	5	-	-	-	-	-
	6	-	0.20	1.79	0.003	0.06
	8	-	0.16	0.35	0.01	0.03
<i>Scirpus holoschoenus</i>	3	-	0.16	0.94	0.05	0.57
	5	-	0.08	0.18	0.003	0.06
	6	-	0.18	0.19	0.01	0.03
<i>Phragmites australis</i>	2	-	0.17	0.71	0.03	0.18
	4	-	0.13	0.79	0.02	0.17
	8	-	-	-	-	-
Matorrales halófitos, albardinales y árboles						
<i>Limonium cossonianum</i>	1	-	0.20	0.80	0.30	0.83
	3	0.50	1.15	2.98	2.42	1.48
	6	0.12	0.14	0.19	0.03	0.23

Tabla 4.27. Valores del factor de translocación (tallo verde/raíz) para las especies analizadas en el saladar de Lo Poyo; n = 3. (DE = desviación estándar; las rayas horizontales indican elemento no detectado en la raíz o en las hojas, y por tanto imposibilidad de calcular el TF).

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Almarjales y pastizales salinos						
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	1	-	0.03	0.31	-	0.12
	2	-	0.40	0.06	0.04	0.11
	5	-	0.25	1.97	0.01	0.09
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	1	-	3.02	0.36	9.13	0.24
	2	-	0.69	0.27	0.03	0.37
	5	-	0.71	0.65	0.02	0.20
<i>Phragmites australis</i>	1	-	0.72	0.30	0.03	0.34
	2	-	0.47	2.55	0.17	0.55
	5	-	0.41	0.38	0.003	0.20
Matorrales halófitos, albardinales y árboles						
<i>Halimione portulacoides</i>	2	-	0.80	-	0.10	1.18
	6	-	0.54	1.37	0.20	0.59
	7	-	2.68	3.32	0.11	1.16
<i>Inula crithmoides</i>	4	0.94	0.89	0.76	0.06	0.56
	7	3.25	0.84	0.94	0.09	0.48
<i>Limonium caesium</i>	6	-	-	-	-	-
	7	-	0.45	0.86	0.15	0.86
	8	-	1.72	1.26	0.18	0.85

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
<i>Limonium cossonianum</i>	2	-	-	-	-	-
	4	-	0.18	0.23	-	0.27
	9	-	1.44	0.31	-	0.22
<i>Suaeda vera</i>	6	-	0.61	0.59	0.10	0.60
	7	-	0.77	1.23	0.32	0.63
	8	-	-	-	-	-
<i>Lygeum spartum</i>	3	-	-	0.44	0.03	0.18
	4	-	-	0.60	0.02	0.48
	9	-	-	0.35	0.18	0.44
Pastizales de dunas						
<i>Elymus farctus</i>	4	-	-	0.54	0.15	0.43
	9	-	-	0.86	3.39	0.78
<i>Sporobolus pungens</i>	3	1.57	7.11	3.61	8.26	1.21
	4	0.87	4.22	2.53	6.79	0.73
	9	0.94	2.43	2.91	9.37	1.26
Tomillares de dunas						
<i>Asteriscus maritimus</i>	3	-	1.68	4.43	3.43	2.05
	4	1.97	1.21	3.75	1.82	1.79
	7	2.32	0.86	2.06	0.37	0.64
<i>Crucianella maritima</i>	3	0.68	0.69	4.37	0.37	0.27
	4	1.61	1.91	3.50	5.81	0.50
	9	-	5.84	14.64	16.42	1.70
<i>Helicrysum stoechas</i>	3	-	0.87	2.24	0.64	0.90
	4	-	6.21	4.37	2.51	2.41
	10	-	1.77	1.39	1.33	1.84
<i>Pancretium maritimum</i>	3	-	0.35	0.40	0.72	0.34
	4	0.27	0.90	0.62	0.92	0.51
	9	0.46	0.25	0.30	0.15	0.17
<i>Teucrium capitatum</i>	3	-	-	-	-	-
	4	-	1.31	1.29	0.93	1.23
	9	-	0.60	1.91	0.82	1.78
Otros						
<i>Dittrichia viscosa</i>	3	2.75	3.01	5.44	4.61	3.21
	9	4.60	4.99	10.94	17.48	9.46
	10	1.66	2.45	7.69	3.34	5.71
<i>Foeniculum vulgare</i>	10	1.57	1.11	0.87	0.06	1.58
	10	-	1.15	1.03	0.12	2.92
	10	0.99	0.30	0.27	0.07	0.55
<i>Thymelaea hirsuta</i>	3	0.64	12.80	5.30	9.91	2.75
	4	-	5.23	3.67	4.15	2.09
	9	0.76	3.56	2.88	7.82	2.52
<i>Zygophyllum fabago</i>	4	-	1.27	1.92	0.40	1.19
	9	6.93	2.75	3.52	0.37	3.63
	10	3.05	2.72	6.70	0.99	3.51

Tabla 4.28. Valores del factor de translocación (tallo leñoso/raíz) para las especies analizadas en el saladar de Lo Poyo; n = 3. (DE = desviación estándar; las rayas horizontales indican elemento no detectado en la raíz o en el tallo leñoso, y por tanto imposibilidad de calcular el TF).

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Almarjales y pastizales salinos						
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	1	-	0.14	0.14	0.03	0.04
	2	-	-	0.01	-	0.02
	5	-	0.52	0.75	0.01	0.06
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	1	-	-	0.06	0.09	0.06
	2	-	0.45	0.09	0.01	0.13
	5	-	0.34	0.10	0.03	0.07
Matorrales halófitos, albardinales y árboles						
<i>Halimione portulacoides</i>	2	-	0.14	-	0.02	0.26
	6	-	2.04	1.08	2.01	0.91
	7	-	1.58	1.22	0.15	0.57
<i>Inula crithmoides</i>	4	1.23	1.20	0.61	1.07	1.55
	7	0.81	0.74	0.41	0.81	0.38
<i>Suaeda vera</i>	6	-	0.72	0.33	0.02	0.29
	7	0.51	0.36	0.50	0.10	0.47
	8	0.85	0.35	0.73	0.12	0.65
Pastizales de dunas						
<i>Sporobolus pungens</i>	3	-	2.60	2.95	8.92	1.99
	4	-	2.52	2.04	7.04	1.46
	9	-	-	-	-	-
Tomillares de dunas						
<i>Asteriscus maritimus</i>	3	-	0.74	1.63	1.58	0.93
	4	1.34	0.67	0.66	0.39	0.51
	7	1.82	-	0.79	0.37	0.47
<i>Crucianella maritima</i>	3	-	0.65	2.54	4.06	0.98
	4	-	0.43	0.20	0.49	0.38
	9	-	2.42	1.77	1.92	0.93
<i>Helicrysum stoechas</i>	3	-	1.06	0.84	0.53	0.35
	4	-	1.76	0.79	0.30	0.44
	10	-	1.57	3.13	8.17	6.86
<i>Teucrium capitatum</i>	3	-	-	-	-	-
	4	-	1.43	0.91	1.43	1.06
	9	-	0.31	0.61	0.67	0.89
Otros						
<i>Asparagus stipularis</i>	3	-	0.89	0.84	0.17	0.31
	4	-	2.22	0.33	0.03	0.15
	9	-	1.36	1.44	0.81	0.79
<i>Dittrichia viscosa</i>	3	2.41	0.82	0.98	0.80	0.54
	9	1.98	1.62	0.71	0.59	0.83
	10	0.72	0.22	0.34	0.06	0.52
<i>Thymelaea hirsuta</i>	3	0.55	6.52	1.33	2.01	1.00
	4	-	1.82	0.75	0.85	1.03
	9	1.24	1.13	1.05	0.64	0.76

Tabla 4.29. Valores del factor de translocación (hojas/raíz) para las especies analizadas en el saladar de Lo Poyo; n = 3. (DE = desviación estándar; las rayas horizontales indican elemento no detectado en la raíz o en el tallo leñoso, y por tanto imposibilidad de calcular el TF).

Especie	Parcela	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Almarjales y pastizales salinos						
<i>Juncus maritimus</i>	1	-	0.05	2.38	0.003	0.07
	2	-	0.12	5.05	0.01	0.13
	5	-	-	0.84	-	0.04
<i>Phragmites australis</i>	1	-	0.77	0.79	0.05	0.35
	2	-	0.10	7.67	0.18	0.32
	5	-	0.59	1.10	0.01	0.19
Matorrales halófitos, albardinales y árboles						
<i>Limonium cossonianum</i>	2	-	-	-	-	-
	4	-	0.92	0.68	0.15	0.71
	9	-	1.76	0.85	0.38	0.66

En cambio, hubo varios casos, dentro de uno de los saladares o simultáneamente en ambos, donde una especie presentaba, en un metal o en varios, los dos sentidos (> 1 o < 1) del TF tallo verde/raíz, tallo leñoso/raíz u hojas/raíz. Para el TF tallo verde/raíz se puede citar el caso del Mn para *Arthrocnemum macrostachyum* y *Foeniculum vulgare*, o el de Zn para la segunda especie y *Dittrichia viscosa*. Para el TF tallo leñoso/raíz se puede mencionar el ejemplo del Cd en *Dittrichia viscosa*, y para la transferencia de metales entre la raíz y las hojas el Mn en *Juncus maritimus* y el Cu en *Limonium cossonianum*. Todos estos ejemplos ponen de manifiesto la variabilidad existente en las estrategias y grados de acumulación, lo que posiblemente pueda deberse a factores locales de la parcela o del lugar concreto en el que crezca la planta.

4.4.4.3.3. Posibles mecanismos de tolerancia a los metales pesados y al arsénico

De acuerdo a los umbrales recogidos en Kabata-Pendias (2001a), los niveles totales de metales pesados y As en los suelos de ambos saladares excedieron los rangos considerados tóxicos para las plantas, por tanto, las especies analizadas en ambos parajes exhibieron un alto grado de tolerancia, que posiblemente estuvo relacionado con la presencia de diferentes estrategias (Deng et al., 2004; Haque et al., 2008). De hecho, la acumulación de los elementos tóxicos en las raíces y rizomas, sin presentar translocación a la parte aérea en la mayoría de las especies de ambos saladares ($TF < 1$), puede considerarse de por sí un mecanismo de tolerancia en lugares altamente

contaminados (Taylor y Crowder, 1983; Fitzgerald et al., 2003; Deng et al., 2004; Nkoane et al., 2005; Wei et al., 2005).

Por otro lado, los datos obtenidos en este trabajo apuntan a la existencia de otro posible mecanismo de tolerancia, esta vez relacionado con la acumulación de altos niveles de metales en las partes aéreas de algunas de las especies recolectadas. Kabata-Pendias (2001b) realizó un compendio de los niveles normales y fitotóxicos de metales en las hojas maduras de varias especies (Tabla 4.30). Esta autora puntualizó que tales datos representan una aproximación general y que pueden diferir ampliamente entre diferentes sistemas suelo-planta, enfatizando en la dificultad de establecer una división clara entre niveles normales y fitotóxicos en planta, de ahí los intervalos tan amplios. Teniendo en cuenta esta importante apreciación, se pueden comparar los niveles de metales pesados y As en las partes aéreas de las especies de ambos saladares con los niveles en planta considerados fitotóxicos. En ambos saladares existieron multitud de especies cuyos niveles en parte aérea superaron dichos límites, o estuvieron dentro de los intervalos establecidos como tóxicos, coincidiendo generalmente con las especies que presentaron TFs > 1. En el Carmolí no se encontraron especies que estuviesen por encima de los límites para As, Cu y Mn; sin embargo, para Cd, Pb y Zn sí se presentaron multitud de casos, por ejemplo, *Sarcocornia fruticosa*, *Atriplex halimus*, *Dittrichia viscosa* y *Halimione portulacoides* simultáneamente para los tres metales. También es destacable el caso de *Limonium cossonianum*, con una acumulación de Pb en hojas de $71.93 \pm 64.25 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$, o los de *Phragmites australis*, *Foeniculum vulgare*, *Suaeda vera*, *Arthrocnemum macrostachyum* y *Scirpus holoschoenus*, con niveles de Zn superiores a los límites fitotóxicos en las diferentes partes aéreas. En Lo Poyo, excepto para el Mn, hubo multitud de especies que sobrepasaron esos límites. Por ejemplo, *Dittrichia viscosa* para As, Cu, Cd, Pb y Zn; *Halimione portulacoides* para los tres últimos metales; *Elymus farctus*, *Sporobolus pungens* y *Thymelaea hirsuta* para As, Pb y Zn; *Tamarix boveana*, *Tamarix canariensis* y *Sarcocornia fruticosa* para Pb y Zn; *Crucianella maritima* y *Asteriscus maritimus* para As, Cd, Pb y Zn; o *Phragmites australis* para este último metal. Este mecanismo de detoxificación incluiría la acumulación de los iones metálicos en las vacuolas y en los espacios intercelulares, su unión a péptidos, proteínas y ácidos orgánicos, y la presencia de enzimas funcionales en presencia de altos niveles de estos cationes tóxicos (Ernst et al., 1992; Garbisu y Alkorta, 2001; Morris et al., *in press*). De hecho, Jiang y Wang (2008) han estudiado

recientemente los mecanismos de tolerancia al Zn en *Phragmites australis*, resaltando el papel preponderante de la distribución del Zn en compartimentos no sensibles fisiológicamente (espacio intercelular, vacuolas y pared celular), así como su unión a proteínas y precipitación en el citoplasma en forma de fosfatos y oxalatos. También recientemente, Sousa et al. (2008) han puesto de manifiesto que, para *Halimione portulacoides*, los metales Cd, Cu, Pb y Zn se almacenan principalmente en las paredes celulares, tanto en las raíces como en las partes aéreas, concluyendo que esta compartimentalización supone un mecanismo de detoxificación al mantener a los metales fuera de las rutas metabólicas (citoplasma, cloroplastos y mitocondrias).

Tabla 4.30. Aproximación a los niveles normales y tóxicos de metales pesados y As en hoja madura de varias especies vegetales (en mg kg⁻¹ p. s.). (Modificado de Kabata-Pendias, 2001b).

Elemento	suficiente o normal	excesivo o tóxico
As	1-1.7	5-20
Cd	0.05-0.2	5-30
Cu	5-30	20-100
Mn	30-300	400-1000
Pb	5-10	30-300
Zn	27-150	100-400

4.4.4.3.4. Relaciones entre el contenido de metales pesados y arsénico en las raíces y los parámetros medidos en los suelos

Desde otro punto de vista, puede estudiarse la posible relación entre los parámetros fisicoquímicos del suelo y la mayor o menor absorción de metales por las plantas. Con tal fin, en este trabajo se realizaron correlaciones entre los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las raíces de las especies seleccionadas para este estudio y las características de los suelos, usando para este caso los contenidos de elementos tóxicos extraídos con HCl 1 N. Estas relaciones mostraron resultados diferentes para ambos saladares.

En el Carmolí, los niveles de metales pesados y As en las raíces no estuvieron correlacionados con las cantidades extraídas con HCl 1 N en los suelos rizosféricos correspondientes (Tabla 4.31), a excepción del Cd ($r = 0.343$, $p < 0.05$). Sin embargo, en Lo Poyo, menos para el Cd, sí que se observaron correlaciones positivas significativas, y en la mayoría de casos (As, Cu, Pb y Zn) con nivel de significación 0.01 (Tabla 4.32). Estos resultados ponen de manifiesto que el extractante usado reflejó

de forma más fidedigna la fracción biodisponible en el saladar de Lo Poyo; sin embargo, en el Carmolí el ácido usado debió de extraer alguna fracción del suelo no directamente implicada en la disponibilidad de metales para las raíces, lo que se tradujo en correlaciones no significativas para este último saladar, con la única excepción del Cd.

En el Carmolí, ningún parámetro del suelo pareció ser determinante en la mayor o menor concentración de metales en las raíces. Solamente las correlaciones Cu raíz vs. pH ($r = -0.345$, $p < 0.05$) y Zn raíz vs. % arena ($r = -0.310$, $p < 0.05$) fueron significativas (Tabla 4.31). La relación para el Cu indica que cuando el pH asciende, la acumulación en las raíces disminuye, y viceversa, como por otra parte era de esperar, pues conforme asciende el pH se incrementa el número de cargas negativas superficiales y por tanto la adsorción de los cationes metálicos (Jung y Thornton, 1996; Rosselli et al., 2003). Sin embargo, en Lo Poyo la mayoría de los parámetros del suelo, excepto el pH, sí que estuvieron, en mayor o menor medida, relacionados con la concentración de metales en las raíces, con la excepción del Mn (Tabla 4.32). Se obtuvieron correlaciones positivas significativas con los porcentajes de limo y arcilla, la conductividad eléctrica, la materia orgánica (expresada como nitrógeno total y carbono orgánico total), y negativas con el porcentaje de arena y el carbonato cálcico. Las relaciones positivas con la conductividad eléctrica (As, Pb y Zn) y el carbono orgánico total (Cd, Cu, Pb y Zn) podrían explicarse, en el primero de los casos, por un aumento de la movilidad debido a que las sales desplazarían a los iones metálicos de los centros adsorbentes (Conesa, 2005; Moreno-Grau, 2003), y en el segundo debido a la formación de quelatos orgánicos solubles de bajo peso molecular con pHs neutros o alcalinos, como los encontrados en la mayoría de los puntos de muestreo de ambos saladares (Babich y Stotzky, 1978; Kabata-Pendias, 2001c; Moreno-Grau, 2003; Kirk, 2004). Así, ambos fenómenos tendrían como consecuencia una mayor biodisponibilidad y absorción de estos elementos por las raíces. La relación con la arcilla tendría su explicación en la adsorción de los cationes metálicos en el complejo de cambio, pero en las posiciones de cambio externas, de modo que estos elementos pasarían fácilmente a la solución edáfica para poder ser absorbidos por las raíces de las plantas. La relación negativa con el carbonato cálcico, encontrada para Pb y Zn, podría explicarse por su inmovilización en estos compuestos (Kirk, 2004).

Tabla 4.31. Matriz de correlaciones paramétricas de Pearson entre los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las raíces y los diferentes parámetros fisicoquímicos del suelo en la Marina del Carmolí. Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 43$.

Suelo	Raíz					
	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
pH	-0.300	-0.240	-0.345*	0.126	-0.246	-0.276
CE	-0.099	-0.090	-0.061	0.085	-0.101	-0.125
Nt	-0.032	0.168	-0.124	-0.030	0.033	0.027
COT	0.032	0.242	-0.121	0.091	0.116	0.105
arena	-0.242	-0.189	-0.265	-0.204	-0.270	-0.310*
limo	0.095	-0.002	0.159	0.224	0.046	0.124
arcilla	0.168	0.203	0.132	0.007	0.244	0.213
CaCO ₃	-0.206	-0.278	-0.187	0.064	-0.211	-0.286
As-HCl	-0.024	0.118	-0.092	0.113	-0.034	-0.042
Cd-HCl	0.172	0.343*	0.009	0.199	0.173	0.256
Cu-HCl	0.240	0.191	0.140	0.118	0.257	0.299
Mn-HCl	-0.104	-0.175	-0.167	0.118	-0.128	-0.141
Pb-HCl	0.136	0.094	-0.083	0.095	0.169	0.159
Zn-HCl	0.112	0.238	-0.025	0.229	0.110	0.230

Tabla 4.32. Matriz de correlaciones paramétricas de Pearson entre los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las raíces y los diferentes parámetros fisicoquímicos del suelo en el saladar de Lo Poyo. Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 64$.

Suelo	Raíz					
	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
pH	-0.170	-0.033	0.126	-0.047	-0.006	-0.099
CE	0.396**	0.225	0.244	0.141	0.515**	0.296*
Nt	0.293*	0.465**	0.446**	0.147	0.533**	0.491**
COT	0.138	0.326**	0.289*	0.079	0.388**	0.272*
arena	-0.257*	-0.306*	-0.359**	-0.117	-0.491**	-0.429**
limo	0.409**	0.139	0.290*	0.143	0.489**	0.308*
arcilla	0.008	0.446**	0.366**	0.059	0.383**	0.485**
CaCO ₃	-0.229	-0.200	-0.188	-0.156	-0.254*	-0.306*
As-HCl	0.568**	0.039	0.227	0.241	0.462**	0.179
Cd-HCl	-0.002	0.146	0.264*	0.203	0.161	0.522**
Cu-HCl	0.335**	0.435**	0.437**	0.238	0.441**	0.528**
Mn-HCl	0.218	0.212	0.262*	0.312*	0.266*	0.433**
Pb-HCl	0.324*	0.314*	0.525**	0.248	0.587**	0.413**
Zn-HCl	0.044	0.212	0.231	0.213	0.158	0.578**

Por otro lado, no se puede descartar la influencia de otros parámetros del suelo en la mayor o menor absorción de iones metálicos por las plantas, y que pueden haber enmascarado algunas de las relaciones existentes, principalmente en el Carmolí. Entre ellos, podrían destacarse algunos de los comentados al principio de este apartado, como el potencial redox y el fósforo (Deng et al., 2004), la presencia/ausencia de otros iones competentes, las variaciones estacionales en la captación de nutrientes por las plantas (Taylor y Crowder, 1983), así como el propio contenido de humedad del suelo.

En la literatura científica está descrita ampliamente la existencia tanto de interacciones positivas como negativas en la absorción de un metal debido a la presencia de otro distinto en el suelo. En este trabajo, para el Carmolí, no se encontraron correlaciones significativas entre la concentración de un elemento en el suelo (extraído con HCl 1 N) y los niveles de cualquiera de los otros en raíz. Sin embargo, las correlaciones en Lo Poyo parecieron indicar la existencia de una gran cantidad de interacciones positivas entre elementos del suelo extraídos con HCl 1 N y la acumulación de otros en las raíces, posiblemente como consecuencia de la alteración del transportador de membrana (Kabata-Pendias, 2001d). Sin embargo, muchos de los resultados obtenidos en este saladar son opuestos a los encontrados en algunos trabajos previos. Por ejemplo, está descrito que en la mayoría de los casos la presencia de Zn y Cu en el suelo disminuye la absorción de Cd por las raíces (Kabata-Pendias, 2001e). También son descritas comúnmente las interacciones entre Cu y Zn. Estos metales se absorben aparentemente por el mismo transportador en las raíces y por tanto pueden presentar inhibición competitiva (Kochian, 1993; Kabata-Pendias, 2001c). Además, se ha documentado la presencia de efectos antagónicos entre el Mn y el As (Kabata-Pendias, 2001b), y de éste último con el Zn (Shkolnik, 1974).

4.4.4.4. Hojarasca

Los elevados niveles de metales pesados y As en la hojarasca de las tres especies de las que se pudo conseguir plantean una serie de cuestiones interesantes. En primer lugar, los niveles son superiores a los encontrados en las partes aéreas de las especies de las que derivan, lo que pone de manifiesto que las hojas y tallos que murieron y cayeron al suelo para descomponerse y formar la hojarasca, aumentaron su contenido en esos elementos, antes o después de desprenderse de la planta. Numerosos trabajos ya ponen de manifiesto una tendencia general a la concentración de metales en la hojarasca una vez que los tejidos senescentes caen al suelo (Giblin et al., 1980; Weis y Weis, 2004; Windham et al., 2004), atribuyéndolo a numerosos mecanismos (adsorción de los iones metálicos, acumulación de materia particulada fina que posea metales adsorbidos, inmovilización microbiana, etc.). Tampoco es descartable la presencia de un flujo de metales hacia los tejidos senescentes antes de caer al suelo como un mecanismo para eliminar parte de la carga de metales que las plantas puedan presentar (Bragato et al., 2006). Así, estos elementos podrían quedar disponibles para los organismos que se

alimentasen de este detritus, penetrando en la cadena trófica (Dorgelo et al., 1995; Drifmeyer et al., 1982; Giblin et al., 1980; Windham et al., 2004). Además, la hojarasca también podría ser una fuente de liberación de metales al medio, a través de su propia mineralización, por procesos de lavado y por desorción (Weis y Weis, 2004), con el consiguiente riesgo de absorción para la vegetación que se desarrolle en el lugar (Perronnet et al., 2000). De modo que se crearía un ciclo cerrado en el que los elementos tóxicos absorbidos por las plantas volverían al suelo para nuevamente ser captados y transportados a las partes aéreas (Ali et al., 2001; Morris et al., *in press*). Este hecho representa un inconveniente difícil de solucionar ya que la retirada de toda la hojarasca presente en los saladares es prácticamente inviable.

4.4.5. RIESGOS POR LA POSIBLE TRANSFERENCIA DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO A LA CADENA TRÓFICA

Para estimar el riesgo de toxicidad para la fauna por consumo de las plantas presentes en los saladares, se compararon los niveles de metales pesados y As en partes aéreas con la legislación española sobre sustancias indeseables en alimentación animal, adaptada a la legislación comunitaria (Directiva 2002/32/CE; Real Decreto 465/2003; Orden PRE/1809/2006), y con los niveles tolerables de ingesta de metales para animales domésticos de acuerdo al Consejo de Investigación Nacional de los Estados Unidos (NRC, 1980) (Tabla 4.33). La legislación española se utilizó para el As, pues se refiere a contenido total de este elemento, ya que el NRC se refiere al As presente en forma orgánica. Para Mn no se ha encontrado ninguna legislación.

Exceptuando el Cu, cuyos niveles en parte aérea no superaron en ningún caso los establecidos por las normativas, los demás elementos sí que estuvieron por encima de los límites en muchos casos. Destacar las especies *Dittrichia viscosa*, *Elymus farctus*, *Cruccianella maritima* y *Asteriscus maritimus*, que superaron los límites para varios elementos, aunque no fueron las únicas, ya que hubo otras muchas especies cuyo consumo por parte de los organismos herbívoros implicaría un riesgo de toxicidad para uno o para varios de los elementos estudiados. Como caso significativo citar *Atriplex halimus*, especie cultivada como forrajera (Sánchez-Gómez et al., 1998), cuyos niveles de Zn en tallo verde alcanzaron valores tan elevados como $816 \pm 238 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$

Lógicamente la mayoría de las especies coinciden con aquellas que presentaron TFs > 1.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que el ganado ingiere el material vegetal junto con las partículas que se hayan podido depositar sobre él a través del aire. Swaileh et al. (2004) encontraron que el lavado de las hojas de *D. viscosa* disminuía significativamente su carga de Pb y Fe, enfatizando la importancia de la deposición atmosférica de estos metales. Este efecto puede que haya sido significativo sobre todo en Lo Poyo, donde la escasa cobertura vegetal provoca que el viento transporte una gran cantidad de partículas contaminantes en suspensión, las cuales probablemente se hayan depositado sobre las partes aéreas de las especies presentes en este saladar, como ya se comentó en el apartado 4.4.4.3 (Factores de transferencia y bioconcentración. Interacciones suelo-planta). Por tanto, y sobre todo en el saladar de Lo Poyo, es muy probable que el riesgo de toxicidad para los herbívoros se haya infravalorado, ya que la carga de metales que ingiere el ganado por consumo de la vegetación debe haber sido mayor que la presentada en este trabajo.

Tabla 4.33. Niveles máximos permitidos de metales pesados y As (en mg kg⁻¹ p.s.) en alimentación animal de acuerdo a la legislación española (Directiva 2002/32/CE; RD 465/2003; Orden PRE/1809/2006) y estadounidense (NRC, 1980).

Elemento	NRC	legislación española ^a
As	100 ^b	2.3 ^c
Cd	0.50	1.1 ^d
Cu	25-800	-
Pb	30	34.1 ^e
Zn	500-1000	-

a: Transformada a peso seco pues originariamente se refiere a un contenido de humedad del 12 %

b: Se refiere a As en forma orgánica

c: Se refiere a As total en materia prima para la alimentación animal

d: Se refiere a forrajes verdes

e: Se refiere a materia prima para la alimentación animal

Para valorar el riesgo de toxicidad para la población por consumo de la vegetación (tallos verdes de los almarjos y los espárragos), se compararon los niveles de metales con los establecidos por la legislación comunitaria como contenidos máximos (European Communities, 2001). Las comparaciones solamente pudieron realizarse para Cd y Pb, pues fueron los únicos metales determinados en este estudio que se encuentran incluidos en la legislación comunitaria. Los límites establecidos (ambos en peso fresco) son 0.1 mg kg⁻¹ para Pb (en hortalizas) y 0.05 mg kg⁻¹ para Cd (en hortalizas y frutas).

En la Tabla 4.34 se muestran los contenidos medios de ambos metales en los tallos verdes de los almarjos y en los espárragos, ambos transformados a peso fresco teniendo en cuenta el porcentaje de humedad previamente determinado. Como puede observarse, los niveles estuvieron siempre por encima de los límites legales, o al menos en la mayoría de las parcelas donde se recolectaron esas especies. Así, un consumo excesivo de espárragos o de tallos verdes de almarjos muestreados en las zonas contaminadas podría implicar un riesgo de toxicidad para la población, asociado al menos a Cd y Pb.

Tabla 4.34. Niveles de Cd y Pb (en mg kg⁻¹ en peso fresco) en los tallos verdes de los almarjos y en los espárragos; n = 3. (DE = desviación estándar).

	Cd		Pb	
	media	DE	media	DE
Carmolí				
<i>Asparagus stipularis</i>	0.37	0.35	0.56	0.47
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	0.17	0.15	5.10	5.76
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	1.15	0.98	2.60	3.20
Lo Poyo				
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	0.07	0.13	2.84	3.57
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	0.11	0.18	13.37	21.61

4.4.6. OPORTUNIDADES DE FITORREMEDIACIÓN EN LOS SALADARES DE LA MARINA DEL CARMOLÍ Y LO POYO. MINIMIZACIÓN DE RIESGOS PARA LA POBLACIÓN Y LA FAUNA

La fitorremediación, independientemente de la técnica usada, posee multitud de efectos beneficiosos. Entre ellos podría destacarse la estabilización del terreno, con el consiguiente impedimento de arrastre de los estériles mineros por el agua y el viento. Este efecto puede que haya tenido su importancia en Lo Poyo, donde la ausencia de una densa cobertura vegetal habría facilitado la expansión de los residuos mineros por su superficie, llegando incluso a depositarse en los sedimentos lagunares adyacentes. Además de retener los residuos mineros en tierra, la presencia de vegetación aumentaría, como se ha constatado en este trabajo, el contenido de materia orgánica del suelo, que sería un substrato para la respiración microbiana. Por otro lado, el desarrollo de una cubierta vegetal densa dificultaría el tránsito de las personas a través del humedal y, por tanto, disminuiría el riesgo de contacto con los contaminantes.

En cuanto a las especies a utilizar, es preferible, siempre que sea posible, usar plantas nativas, ya que a menudo su supervivencia, crecimiento y reproducción bajo condiciones de estrés ambiental es mejor que la de especies foráneas de otras ambientes (Yoon et al., 2006).

Indudablemente, la fitorremediación por sí sola no sería efectiva para eliminar la contaminación presente en estos saladares ni para hacer desaparecer los riesgos, principalmente debido a los niveles tan elevados de metales tóxicos y a que, al menos en el saladar de Lo Poyo, los residuos mineros pueden llegar a alcanzar en determinadas zonas una profundidad (alrededor de 2 metros) que la mayoría de los sistemas radiculares de las especies nativas no alcanzan.

Teniendo en cuenta las fortalezas y debilidades de la fitorremediación, podrían aplicarse dos técnicas, fitoextracción y fitoestabilización. Para el presente caso, dos parajes que poseen una importante riqueza faunística y donde se produce el pastoreo y la recolección por la población para alimentación y fines ornamentales, la fitoextracción no debería aplicarse, en aras de minimizar un posible riesgo de transferencia de metales a la cadena trófica vía herbívoros (Deng et al., 2004). La segunda opción, la fitoestabilización, es la más apropiada y la recomendada en este caso, ya que se reduce la posibilidad de transferencia de metales a la cadena trófica al quedar retenidos en la biomasa subterránea; es decir, $BCFs > 1$ con $TFs < 1$. En este caso, los TFs tenidos en cuenta han sido los de las partes verdes (tallo verde y hojas), pues son estas porciones tiernas de la vegetación las consumidas por los herbívoros. La primera parte de esta condición ($BCFs > 1$) no se cumple en ningún caso para estas especies en los dos saladares, como ya se explicó anteriormente, debido a los niveles extremadamente elevados de metales pesados y As en los suelos. Por tanto, las especies nativas apropiadas para un programa de fitoestabilización en estos parajes deberían, aunque sus $BCFs$ fueran menores que 1, acumular gran cantidad de metales en las raíces, junto con $TFs < 1$. Para cada saladar se identificaron, en base a estos criterios, varias especies candidatas para llevar a cabo un programa de fitoestabilización. Se tuvieron en cuenta solamente Mn, Pb y Zn, ya que As, Cd y Cu se acumularon escasamente en las raíces y por tanto, para estos elementos, esas especies no son válidas como fitoestabilizadoras.

En este punto se pone de manifiesto la dificultad de encontrar una especie que acumule a la vez Mn, Pb y Zn en las raíces y que, simultáneamente para los tres metales, los TFs (tallo verde/raíz u hojas/raíz) sean menores que 1. Para los parajes estudiados es importante que se cumpla esta condición pues, como se describió en el apartado de resultados, son zonas de contaminación polimetálica. En Lo Poyo, estas condiciones se cumplieron solamente para los almarjos (*Arthrocnemum macrostachyum* y *Sarcocornia fruticosa*). Otras especies las cumplieron para dos metales, por ejemplo, *Juncus maritimus* para Zn y Pb pero no para Mn (TF > 1); *Lygeum spartum* y *Suaeda vera* también para Zn y Pb pero no para Mn (escasa acumulación en raíces); y *Foeniculum vulgare* para Mn y Pb pero no para Zn (TF > 1). En cuanto al Carmolí, sigue presentándose el mismo problema que para Lo Poyo, al no haberse detectado una acumulación conjunta de Mn, Pb y Zn en las raíces junto con TFs (tallo verde/raíz u hojas/raíz) < 1. Estas condiciones solamente se cumplieron para *Juncus maritimus*, al contrario de Lo Poyo, donde fueron los almarjos. Además, hubo varias especies que cumplieron las condiciones para dos metales, como en el otro humedal, a saber: *Phragmites australis* y *Scirpus holoschoenus* para Pb y Mn pero no para Zn (elevada translocación a hojas aunque el TF fuese menor que 1) y *Limonium cossonianum* para Zn y Pb pero no para Mn (igual que en el caso anterior, elevada translocación a hojas aunque generalmente el TF fuera menor que 1). *Lygeum spartum* sólo cumplió las condiciones para el Pb. Es particularmente interesante el caso del carrizo para Pb en el Carmolí; los niveles en las raíces alcanzaron valores extremadamente elevados ($1788 \pm 932 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), mientras que los del tallo verde y hojas fueron muy bajos en comparación, $12.5 \pm 2.4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ y $29.0 \pm 1.1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ respectivamente.

Numerosos trabajos realizados en los últimos años han enfatizado la capacidad fitoestabilizadora que poseen muchas de las especies citadas en este trabajo como las más apropiadas para tal fin; por ejemplo, *Juncus maritimus* (Almeida et al., 2006a, 2006b), *Lygeum spartum* (García et al., 2003; Conesa et al., 2007c), *Phragmites australis* (Wong, 2003, Weis y Weis, 2004) y *Sarcocornia fruticosa* (Caetano et al., 2008).

No obstante, hay que tener en cuenta que, a pesar de que esas especies son las más apropiadas como fitoestabilizadoras, también acumulan en parte aérea, superando en algunos casos los máximos permitidos en alimentación animal. De modo que para

evitar riesgos debería prohibirse, o al menos limitarse, el pastoreo en las zonas en recuperación. El carrizo presenta altos niveles en las partes aéreas, principalmente de Zn, pudiendo generalizarse que esta especie acumula los metales tanto en raíces y rizomas como en tallos verdes y hojas. Sin embargo, su presencia es inevitable ya que presenta una amplia flexibilidad ecológica que le permite desarrollarse en condiciones muy diversas, tolerando la presencia de metales pesados y cierta salinidad.

Para seleccionar las especies a implantar debería tenerse en cuenta el tipo de hábitat que se desea regenerar, ya que no todas las especies se presentan en todos los ambientes. Esto supone un gran inconveniente en base a los resultados obtenidos, pues solamente se encontraron especies con capacidad fitoestabilizadora para los ambientes más encharcados, sin embargo, para otros hábitats contaminados de ambos parajes donde la humedad sea menor, no se encontraron especies apropiadas para llevar a cabo un programa de fitoestabilización. No obstante, debido a la alta capacidad de tolerancia de la vegetación típica de los humedales, las especies seleccionadas como las más apropiadas como fitoestabilizadoras probablemente serían capaces de crecer en zonas con menor humedad (Otte, 2001). En este caso habría que comprobar el grado de desarrollo de la vegetación y el posible estrés que experimentarían estas especies como consecuencia de la competencia con especies adaptadas a condiciones de menor humedad (Otte, 2001), así como determinar si la menor humedad del suelo influye en la estrategia de acumulación o en una mayor translocación de los elementos tóxicos a las partes aéreas, lo que haría inviable el proceso de fitoestabilización.

Además, para que el proceso de fitoestabilización fuese efectivo, estas especies deberían desarrollar rápidamente densos sistemas radiculares (Berti y Cunningham, 2000), lo que de forma general se cumple para las especies estudiadas en ambos saladares. De cualquiera de las formas hay que tener en cuenta que para que un proceso de fitoestabilización sea efectivo es necesaria una completa comprensión de la química de la rizosfera, de los tipos de exudados liberados por las raíces de cada especie, de los contaminantes, y de los fertilizantes y enmiendas que se puedan añadir a los suelos, para así prevenir los posibles efectos inesperados que podrían incrementar la solubilidad de los contaminantes con su consiguiente lixiviado (USEPA, 2001).

Por otro lado, basándose en la relación SR/SNR para el contenido total de metales pesados y As, podrían seleccionarse especies fitoestabilizadoras, las cuales, aunque no acumulen grandes cantidades de estos elementos tóxicos en las raíces, al menos los concentren en la rizosfera, con la condición indispensable además de que los mantengan inmovilizados para que el proceso sea efectivo (Reboreda y Caçador, 2007b), para lo cual habría que tener en cuenta los contenidos extraídos con HCl 1 N. De acuerdo a estas consideraciones, se encontraron varias especies en ambos saladares que poseían una elevada capacidad para concentrar los elementos analizados, aunque nuevamente se presentó el inconveniente de la imposibilidad de concentrar simultáneamente en la rizosfera a todos ellos. Como casos más destacados, podrían citarse en el Carmolí *Juncus maritimus* (para As, Cd, Cu y Pb), *Sarcocornia fruticosa* (As, Cd, Pb y Zn), *Limonium cossonianum* (As, Cd, Cu, Pb y Zn) y *Foeniculum vulgare* (para todos los elementos). Y en Lo Poyo *Crucianella maritima* y *Elymus farctus* (para As, Cu, Pb y Zn), *Dittrichia viscosa* (Cd, Cu, Pb y Zn), *Limonium caesium* (As, Cu, Mn, Pb y Zn), *Thymelaea hirsuta* (As, Cd, Mn y Zn) y *Asparagus stipularis*, *Teucrium capitatum* y *Suaeda vera*, estas tres últimas especies para todos los elementos determinados. Sin embargo, de estas especies habría que descartar aquellas que presentan mayor contenido de metales potencialmente biodisponibles en la rizosfera en comparación con el suelo sin vegetación, es decir, para el presente trabajo, relación elemento extraído con HCl 1 N suelo rizosférico/elemento extraído con HCl 1 N suelo no rizosférico > 1, pues de lo contrario habría un riesgo mayor de movilización de esos contaminantes. Con este criterio, y en base a los datos de cantidades extraídas con HCl 1 N, todas las especies candidatas del saladar de Lo Poyo deberían ser descartadas. Igual que en el Carmolí, ya que, aunque algunas de las especies citadas anteriormente podrían ser útiles, como por ejemplo *Limonium cossonianum* (para As, Cu y Zn), *Juncus maritimus* (As y Cu) y *Foeniculum vulgare* (As, Cd y Cu), siempre se presentaría el inconveniente de la mayor disponibilidad en la rizosfera del resto de elementos. No obstante, no puede descartarse que usando otro tipo de extractante se matizasen los resultados y las conclusiones obtenidas, ya que cada reactivo da una estimación diferente de la fracción lábil al extraer diferentes cantidades de elementos (Sims y Johnson, 1991; Álvarez-Rogel et al., 2004).

Además, hubo algunas especies que presentaron, en comparación con el resto, una acumulación muy escasa de todos los elementos analizados en cualquiera de las

partes diferenciadas; entre ellas podrían destacarse *Asparagus stipularis* y *Limonium caesium*. La implantación de estas especies, aunque no eliminase parte de la carga de metales pesados y As, permitiría la estabilización del terreno imposibilitando el arrastre de los estériles mineros, como ya se ha puntualizado justo al inicio de este apartado. Sin embargo, como se comentó en la sección anterior, la implantación de *A. stipularis* podría suponer un riesgo para la población, luego debería limitarse el consumo de esta especie.

También es importante tener en cuenta que aunque las especies analizadas son perennes, en invierno enlentecen o detienen su crecimiento, por lo que la efectividad de la fitoestabilización puede verse limitada (USEPA, 2001); incluso en esas épocas desfavorables del año, parte de las raíces pueden morir y descomponerse, como se ha descrito por ejemplo para *Sarcocornia fruticosa* (Curcó et al., 2002) y para *Halimione portulacoides* (Pereira et al., 2007). De modo que, otro aspecto a tener en cuenta es la potencial liberación de metales de las raíces una vez que éstas mueren y se descomponen. Pereira et al. (2007) concluyeron que la descomposición de las raíces de *Halimione portulacoides* implicaba una liberación neta de Fe, Mn, Zn, Cu, Pb y Cd; no obstante, el balance entre liberación o incorporación a las raíces en descomposición dependió de las características químicas del sedimento así como de la disponibilidad de metales. De forma general, Weis y Weis (2004) concluyen que la carga de metales en las raíces no supone habitualmente un riesgo; no obstante, sería necesario realizar estudios específicos para descartar esta posible vía de liberación de elementos tóxicos.

4.5. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que los suelos de los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo se encuentran fuertemente contaminados por As, Cd, Mn, Pb y Zn, superando los niveles de intervención de diferentes normativas, no así para el Cu. Así mismo, los contenidos extraídos con ácido clorhídrico 1 N, que representan la fracción lábil, sobrepasaron en muchos casos dichos umbrales, luego en ambos parajes existe un riesgo de movilización de esos elementos, los cuales pueden ser absorbidos por los organismos (plantas y animales), pudiendo implicar un riesgo de toxicidad y de transferencia a la cadena trófica.

Los niveles de metales pesados y As en las 26 especies de plantas analizadas entre ambos saladares fueron muy variables, dependiendo del elemento, de la especie en particular y de las condiciones del suelo donde creció la planta. Los mayores valores se encontraron generalmente en la hojarasca y las partes subterráneas, aunque como demuestra el factor de translocación, hubo varias especies que presentaron la estrategia de translocación y acumulación en las partes aéreas.

Los niveles de As, Cd, Pb y Zn en parte aérea de muchas de las especies superaron los máximos permitidos en alimentación animal, luego, debido al frecuente pastoreo que se practica en la zona, podría existir un riesgo de toxicidad para los herbívoros y probablemente para la población que ingiriese productos derivados de estos animales. Así mismo, el consumo directo por parte de la población de espárragos y tallos verdes de almarjos podría implicar un riesgo de toxicidad asociado a la ingesta de Cd y Pb. Posteriores estudios son necesarios para evaluar más claramente los posibles efectos perjudiciales sobre la salud humana.

Las especies más adecuadas para llevar a cabo un programa de fitoestabilización, en este caso válido solamente para Mn, Pb y/o Zn, y en relación a la capacidad de acumulación en las raíces, fueron los almarjos (*Arthrocnemum macrostachyum* y *Sarcocornia fruticosa*), los juncales (*Juncus maritimus* y *Scirpus holoschoenus*), y *Phragmites australis*. Sin embargo, hay que tener presentes algunas limitaciones, como pueden ser la imposibilidad de acumulación simultánea en las raíces de todos los elementos tóxicos, la ausencia de especies apropiadas para un programa de fitoestabilización en la mayoría de los hábitats excepto aquéllos más encharcados, o la posible liberación de metales por las raíces dependiendo de la época del año. De cualquiera de los modos, y aunque se fitoestabilizase el terreno, debería limitarse el pastoreo ya que algunas de estas especies, aunque acumulen principalmente en raíces, presentan niveles de elementos tóxicos en las partes aéreas por encima de los máximos permitidos en alimentación animal. Otras especies que deberían estudiarse más en profundidad por su capacidad fitoestabilizadora incluirían a *Lygeum spartum* y *Suaeda vera*.

Respecto a la capacidad de concentrar los elementos en la rizosfera manteniéndolos inmovilizados, ninguna de las especies seleccionadas para este estudio

cumplió los requisitos, ya que la inmovilización de algunos elementos siempre vendría acompañada por la mayor disponibilidad de los otros.

4.5. CONCLUSIONS

The results indicate that the soils of the Marina del Carmolí and Lo Poyo salt marshes are strongly polluted by As, Cd, Mn, Pb, and Zn, with concentrations above different thresholds, but not for Cu. Likewise, the contents extracted with 1 N hydrochloric acid, which correspond to the labile fraction, were often above those thresholds, thus in both wetlands there is a risk of heavy metals and arsenic mobilization, which can be absorbed by different organisms (plants and animals), with the associated risks of toxicity and transfer to the food chain.

The levels of heavy metals and As in the twenty six species of plants analysed in both salt marshes were very variable, depending on the element, the specific species and the characteristics of the soils where the plant grew. The maximum values were found generally in litter and in below-ground parts, but based on factors of translocation there were several species that preferently accumulated the toxic elements in aerial parts.

The quantities of As, Cd, Pb, and Zn in aerial parts of many of these species were above the maximum values allowed in animal feeding, therefore, due to sheepherding is often practised in these areas, it could exist a risk of toxicity for herbivores and probably for people who consume products derived from these animals. Likewise, the direct human consume of green stems of *Sarcocornia fruticosa*, *Arthrocnemum macrostachyum* and *Asparagus stipularis* could suppose a risk of toxicity associated to the intake of Cd and Pb. Later studies are necessary to evaluate in more detail the possible harmful effect on human health.

The most appropriate species to develop a phytostabilization program, in this case only effective for Mn, Pb, and/or Zn, and in relation to their capability to accumulate these elements in roots, could be *Arthrocnemum macrostachyum*, *Sarcocornia fruticosa*, *Juncus maritimus*, *Scirpus holoschoenus* and *Phragmites australis*. However, it must be born in mind some limitations, for example, the impossibility of simultaneously accumulation of As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn in roots,

the absence of appropriate species for phytostabilization in the majority of habitats except those most flooded, or the release of these elements by roots depending of the season. In any case, and though the area will be phytostabilished, sheepherding should be controlled because many of these species also show levels of toxic elements in aerial parts above the thresholds for animal feeding. Other species which should be studied in more detail for phytostabilization would be *Lygeum spartum* and *Suaeda vera*.

Regarding the capability of the species studied to concentrate the elements in the rhizosphere, keeping them immobilized, none satisfied the requirements because the immobilization of some elements would be always accompanied by the greater availability of the others.

4.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 4

Aguilar, J., Dorronsoro, C., Bellver, R., Fernández, J., Fernández, I., García, I., Iriarte, A., Martín, F., Ortiz, I., Simón, M. 2003. Contaminación de los suelos tras el vertido tóxico de Aznalcóllar. Universidad de Granada y Junta de Andalucía. Granada (España). 184 pp.

Ali, M., Badri, M. A., Moalla, S. N., Pulford, I. D. 2001. Cycling of metals in desert soils: effects of *Tamarix nilotica* and inundation by lake water. *Environmental Geochemistry and Health*, 23: 373-382.

Alloway, B. J., Jackson, A. P., Morgan, H. 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *The Science of the Total Environment*, 91: 223-236.

Almeida, C. M. R., Mucha, A. P., Vasconcelos, M. T. S. D. 2004. Influence of the sea rush *Juncus maritimus* on metal concentration and speciation in estuarine sediment colonised by the plant. *Environmental Science and Technology*, 38: 3112-3118.

Almeida, C. M. R., Mucha, A. P., Vasconcelos, M. T. S. D. 2006a. Variability of metal contents in the sea rush *Juncus maritimus*-estuarine sediment system through one year of plant's life. *Marine Environmental Research*, 61: 424-438.

Almeida, C. M. R., Mucha, A. P., Vasconcelos, M. T. S. D. 2006b. Comparison of the role of the sea club-rush *Scirpus maritimus* and the sea rush *Juncus maritimus* in terms of concentration, speciation and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Environmental Pollution*, 142: 151-159.

Álvarez-Rogel J., Ramos-Aparicio, M. J. 2001. Desarrollo de la metodología para la restauración integral de los parajes de Lo Poyo, La Hita y Marchamalo. Informe final del contrato entre la Universidad Politécnica de Cartagena y la Fundación Universidad Empresa de la Región de Murcia. Apartado de Edafología. Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. 125 pp.

Álvarez-Rogel, J., Ramos, M. J., Delgado, M. J., Arnaldos, R. 2004. Metals in soils and above-ground biomass of plants from a salt marsh polluted by mine wastes in the coast of the Mar Menor lagoon, SE Spain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13: 274-278.

AMBIO, 2002. Estudio de impacto ambiental (EIA) de la modificación puntual N° 55 del PGMO de Cartagena. Memoria.

Armstrong J., Armstrong, W. 1987. *Phragmites australis* - A preliminary study of soil-oxidizing sites and internal gas transport pathways. *New Phytologist*, 108: 373-382.

Babich, H., Stotzky, G. 1978. Effects of cadmium on the biota: influence of environmental factors. *Advances in Applied Microbiology*, 23: 55-117.

Baker, A. J. M., Brooks, R. R. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements-a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1: 81-126.

Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Reeves, R. D., Smith, J. A. C. 2000. Metal Hyperaccumulator Plants: A Review of the Ecology and Physiology of a Biological Resource for Phytoremediation of Metal-Polluted Soils. En: Terry, N., Bañuelos, G. (Eds.), *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 85-107

Barbosa, O., Álvarez-Rogel, J., Jiménez-Cárceles, F. J. 2003. Comunidades Vegetales de un saladar del sudeste de España. *XXXII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola (CONBEA 2003)*. Goiaia, Brasil.

Barrett-Lennard, E.G., Malcolm, C. V. 1999. Increased concentrations of chloride beneath stands of saltbushes (*Atriplex* species) suggest substancial use of groundwater. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 39: 949-955.

Batty, L. C., Younger, P. L. 2004. Growth of *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex. Steudel in mine water treatment wetlands: effects of metal and nutrient uptake. *Environmental Pollution*, 132: 85-93.

Berti, W. R., Cunningham, S. D. 2000. Phytostabilization of metals. En: Raskin, I., Ensley, B. D. (Eds.), *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. Wiley. New York (EEUU), pp. 71-88.

Blaylock, M. J., Huang, J. W. 2000. Phytoextraction of metals. En: Raskin, I., Ensley, B. D. (Eds.), *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. Wiley. New York (EEUU), pp. 53-70.

B.O.J.A. (Boletín Oficial de la Junta de Andalucía). 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

Bragato, C., Brix, H., Malagoli, M. 2006. Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed. *Environmental Pollution*, 144: 967-975.

Brandt, C. A., Richard Jr. W. H. 1996. Detection of metal contamination in wild *Asparagus* near a waste disposal site. *Environmental Monitoring and Assessment*, 43: 201-216.

Caçador, I., Vale, C., Catarino, F. 1996. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between the roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 42: 393-403.

Caçador, I., Vale, C., Catarino, F. 2000. Seasonal variation of Zn, Pb, Cu and Cd concentrations in the root-sediment system of *Spartina maritima* and *Halimione portulacoides* from Tagus estuary salt marshes. *Marine Environmental Research*, 49: 279-290.

Caetano, M., Vale, C. 2002. Retention of arsenic and phosphorus in iron-rich concretions of Tagus salt marshes. *Marine chemistry*, 79: 261-271.

Caetano, M., Vale, C., Cesário, R., Fonseca, N. 2008. Evidence for preferential depths of metal retention in roots of salt marsh plants. *The Science of the Total Environment*, 390: 466-474.

Carbonell, M. A., Aarabi, M. A., DeLaune, R. D., Gambrell, R. P., Patrick, W. H. Jr. 1998. Bioavailability and uptake of arsenic by wetland vegetation: effects on plant growth and nutrition. *Journal of Environmental Science and Health A*, 33: 45-66.

Carral, E., Puente, X., Villarés, R., Carballeira, A. 1995. Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (northwest Spain) as determined by modal análisis. *The Science of the Total Environment*, 172: 175-188.

Carrasco, L., Caravaca, F., Álvarez-Rogel, J., Roldán, A. 2006. Microbial processes in the rhizosphere soil of a heavy metals-contaminated Mediterranean salt marsh: A facilitating role of AM fungi. *Chemosphere*, 64: 104-111.

Cisneros, J. M. 1994. Caracterización de la afectación hidrohalomórfica en ambientes representativos del centro-sur de Córdoba. Tesis de Magíster Scientae en Ciencias del Suelo. Escuela de Graduados FAUBA. Inédita.

Cisneros, J. M., Degioanni, A. J., Cantero, J. J., Cantero, A. 2006. Characterization and restoration of saline-sodic soils in Argentine Pampas. *Current Trends in Ecology*, 1: 57-75.

Collado, D., Navarro, A., Cisteró, X. 2000. Evaluación de la movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del Río Almanzora (Almería). En: Minería, Industria y Medio Ambiente en la Cuenca Mediterránea. Servicio de Publicaciones Universidad de Almería. Almería (España).

Conesa, H. M. 2005. Restauración/estabilización de suelos contaminados por metales pesados como consecuencia de actividades mineras en la zona de Cartagena y La Unión. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, España). 398 pp.

Conesa, H. M., Faz, A., Arnaldos, R. 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Unión mining district (SE Spain). *The Science of the Total Environment*, 366: 1-11.

Conesa, H. M., García, G., Faz, A., Arnaldos, R. 2007a. Dynamics of metal tolerant communities` development in mine tailings from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain) and their interest for further revegetation purposes. *Environmental Pollution*, 68: 1180-1185.

Conesa, H. M., Faz, A., Arnaldos, R. 2007b. Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Chemosphere*, 66: 38-44.

Conesa, H. M., Robinson, B. H., Schulin, R., Nowack, B. 2007c. Growth of *Lygeum spartum* in acid mine tailings: response of plants developed from seedlings, rhizomes and at field conditions. *Environmental Pollution*, 145: 700-707.

Crowder, A. A., Macfie, S. M. 1986. Seasonal deposition of ferric hydroxide plaque on roots of wetland plants. *Canadian Journal of Botany*, 64: 2120-2124.

Crowder, A. A., Macfie, S., St-Cyr, L., Conlin, T., Badgery, J., Johnson-Green, P. 1987. Root iron plaque and metal uptake by plants. *Proceedings of the International Symposium on Wetlands/Peatlands*. Edmonton, Alberta (Canada), pp. 503-508.

Curcó, A., Ibáñez, C., Day, J. W., Prat, N. 2002. Net primary production and decomposition of salt marshes of the Ebre delta (Catalonia, Spain). *Estuaries*, 3: 309-324.

Damkröger, G., Grote, M., Jan en, E. 1997. Comparison of sample digestion procedures for the determination of arsenic in certified marine samples using the FI-HG-AAS-technique. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357: 817-821.

Das, M., Maiti, S. K. 2007. Metal accumulation in 5 native plants growing on abandoned Cu-tailings ponds. *Applied Ecology and Environmental Research*, 5: 27-35.

Deng, H., Ye, Z. H., Wong, M. H. 2004. Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetlands plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environmental Pollution*, 132: 29-40.

Directiva 2002/32/CE, de 7 de mayo, sobre sustancias indeseables en la alimentación animal. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas, L140, 10-20.

Dorgelo, J., Meester, H., Vanvelzen, C. 1995. Effects of diet and heavy metals on growth rate and fertility in the deposit-feeding snail *Potamopyrgus jenkinsi*. *Hydrobiologia*, 315: 199-210.

Drifmeyer, J. E., Cross, F. A., Zieman, J. C. 1982. Sorption and desorption of trace elements by *Spartina alterniflora* detritus. *Plant Soil*, 66: 69-80.

Dybczy ski, R., Polkowska-Motrenko, H., Samczy ski, Z., Szopa, Z. 1997. Preparation and Certification of the Polish Reference Material ÷Virginia Tobacco Leavesö (CTA-VTL-2) for Inorganic Trace Analysis Including Microanalysis, Raporty IChTJ, Seria A, Nr 3/97, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa (Poland).

Duchaufour, Ph. 1975. Manual de Edafología. Toray-Masson. Barcelona (España).

Ernst, W. H. O., Verkleij, J. A. C., Schat, H. 1992. Metal tolerance in plant. *Acta Botanica Neerlandica*, 41: 229-248.

European Communities, 2001. Commission regulation (EC) N° 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities. Brussels, L77, 1-13.

Filgueira, R. R., Fournier, L. L., Cerisola, C. I., Gelati, P., García, M. G. 2006. Particle-size distribution in soils: a critical study of the fractal model validation. *Geoderma*, 134: 327-334.

Fitzgerald, E. J., Caffrey, J. M., Nesaratnam, S. T., McLoughlin, P. 2003. Copper and lead concentrations in salt marsh plants the Suir Estuary, Ireland. *Environmental Pollution*, 123: 67-74.

Freitas, H., Prasad, M. N. V., Pratas, J. 2004. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environmental International*, 30: 65-72.

Garbisu, C., Alkorta, I. 2001. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*, 77: 229-236.

García, G., Faz, A., Conesa, H. M. 2003. Selection of autochthonous plant species from SE Spain for soil lead phytoremediation purposes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 3: 243-250.

Gee, G. W., Bauder, J. W. 1986. Particle-size Analysis. En: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Second Edition. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin (EEUU), pp. 383-410.

Giblin, A. E., Bourg, A., Valiela, I., Teal, J. M. 1980. Uptake and losses of heavy metals in sewage sludge by a New England salt marsh. *American Journal of Botany*, 67: 1059-1068.

Greger, M. 2004. Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. En: Prasad, M. N. V. (Ed.), *Heavy Metal Stress in Plants-From Biomolecules to Ecosystems*. Springer-Verlag. Heidelberg, Berlin (Germany), pp. 1-27.

Haque, N., Peralta-Videa, J. R., Jones, G. L., Gill, T. E., Gardea-Torresdey, J. L. 2008. Screening the phytoremediation potencial of desert broom (*Baccharis sarothroides* Gray) growing on mine tailings in Arizona, USA. *Environmental Pollution*, 153: 362-368.

Hernández, J., Martínez, J. L., Navarro, F., Vela, N. 2002. Soil and sediments properties related to content and dynamics of heavy metals in Lo Poyo salt marsh (Murcia, SE Spain). Sustainable use and management of soils in arid and semiarid regions. Volumen II. Quaderna Editorial.

Huang, J. W., Cunningham, S. D. 1996. Lead phytoextraction: Species variation in lead uptake and translocation. *New Phytologist*, 134: 75-84.

Hulseman, J. 1966. An inventory of marine carbonate materials. *Journal of Sedimentary Petrology ASCE*, 36: 622-625.

Jacob, D. L., Otte, M. L. 2003. Conflicting processes in the wetland plant rhizosphere: metal retention or mobilisation? *Water, Air, and Soil Pollution*, 3: 91-104.

Jiang, X., Wang, C. 2008. Zinc distribution and zinc-binding forms in *Phragmites australis* under zinc pollution. *Journal of Plant Physiology*, 165: 697-704.

Jiménez-Cárceles, F. J., Álvarez-Rogel, J., Barbosa, O. 2003. Determinación de las comunidades vegetales en la Marina del Carmolí (Murcia, España) a través de la fotointerpretación. *VI Congreso Internacional de la Gestión de Recursos Naturales*. Valdivia. Chile.

Jiménez-Cárceles, F. J., Egea, C., Rodríguez-Caparrós, A. B., Barbosa, O. A., Delgado, M. J., Ortiz, R., Álvarez-Rogel, J. 2006. Contents of Nitrogen, Ammonium, Phosphorus, Pesticides and Heavy Metals, in a salt marsh in the coast of the Mar Menor lagoon (SE Spain). *Fresenius Environmental Bulletin*, 15: 370-378.

Jiménez-Cárceles, F. J., Álvarez-Rogel, J., Conesa-Alcaraz, H. M. 2008. Trace Element Concentrations in Saltmarsh Soils Strongly Affected by Wastes from Metal Sulphide Mining Areas. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188: 283-295.

Jogman, R. H. G., Ter Braak, C. F. F., van Tongeren, O. F. R. 1995. Data analysis in Community and Landscape Ecology. Pudoc, Wageningen (The Netherlands). 299 pp.

Jung, M. C., Thornton, I. 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 11: 53-59.

Kabata-Pendias, A. 2001a. The Anthroposphere. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 3-26.

Kabata-Pendias, A. 2001b. Trace Elements in Plants. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 73-98.

Kabata-Pendias, A. 2001c. Elements of Group I. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 99-122.

Kabata-Pendias, A. 2001d. Elements of Group IV. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 203-224.

Kabata-Pendias, A. 2001e. Elements of Group II. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 123-167.

Kim, I. S., Kang, H. K., Johnson-Green, P., Lee, E. J. 2003. Investigation of heavy metal accumulation in *Polygonum thunbergii* for phytoextraction. *Environmental Pollution*, 126: 235-243.

Kirk, G. J. D. 2004. Nutrients, Toxins and Pollutants. En: Kirk, G. J. D. (Ed.), *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. Wiley. Chichester (UK), pp. 203-232.

Kochian, L. V. 1993. Zinc absorption from hydroponic solutions by plants roots. En: Robson, A. D. (Ed.), *Zinc in Soils and Plants*. Kluwer Academic Publishers. Boston (EEUU), pp. 45-57.

Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C. 2007. Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Convenio entre la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia y la Universidad de Murcia.

Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M. L. 2008. Arsenic content in plants growing on heavy metal contaminated soils. *2nd international congress of Arsenic in the environment: arsenic from nature to humans*. Book of Abstracts. Valencia (Spain), pp. 323-324.

Mays, P. A., Edwards, G. S. 2001. Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Ecological Engineering*, 16: 487-500.

McCabe, O. M., Baldwin, J. L., Otte, M. L. 2001. Metal tolerance in wetland plants? *Minerva Biotechnologica*, 13: 141-149.

Moreno-Grau, M. D. 2003. Metales. En: Moreno-Grau, M. D. (Ed.), *Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgos para la salud humana*. McGraw-Hill. Madrid (España), pp. 198-235.

Morris, C., Grossl, P. R., Call, A. C. *In press*. Elemental allelopathy: processes, progress, and pitfalls. *Plant Ecology*, doi: 10.1007/s11258-008-9470-6.

Mortimer, R. J. G., Rae, J. E. 2000. Metal speciation (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic matter in oxic to suboxic salt marsh sediments, Severn Estuary, Southwest Britain. *Marine Pollution bulletin*, 40: 377-386.

Muller, G., Gastner, M. 1971. Chemical analysis. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 10: 466-469.

Nkoane, B. B. M., Sawula, G. M., Wibetoe, G., Lund, W. 2005. Identification of Cu and Ni indicator plants from mineralised locations in Botswana. *Journal of Geochemical Exploration*, 86: 130-142.

NRC (National Research Council). 1980. Mineral Tolerance of Domestic Animals. National Academy of Science. Washington DC (EEUU).

Orden PRE/1809/2006, de 5 de junio, por la que se modifica el anexo del Real Decreto 465/2003 para incorporar la Directiva 2006/13/CE. Boletín Oficial del Estado (BOE) Nº 138. Madrid, 22303-22311.

Otero, X. L., Huerta-Díaz, M. A., Macías, F. 2000. Heavy metal geochemistry of salt marsh soils from Ría of Ortigueira (mafic and ultramafic areas, NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*, 110: 285-296.

Otero, X. L., Macías, F. 2002. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 61: 247-268.

Otero, X. L., Ferreira, T. O., Huerta-Díaz, M. A., Partiti, C. S. M., Souza Jr. V., Vidal-Torrado, P., Macías, F. 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia-SP, Brazil). *Geoderma*, 148: 318-335.

Otte, M. L. 2001. What is stress to a wetland plant?. *Environmental and Experimental Botany*, 46: 195-202.

Pavlovi , P., Mitrovi , M., Djurdjevi , L. 2004. An Ecophysiological Study of Plants Growing on the Fly Ash Deposits from the òNikola Tesla-Aö Thermal Power Station in Serbia. *Environmental Management*, 33: 654-663.

Pereira, P., Caçador, I., Vale, C., Caetano, M., Costa, A. L. 2007. Decomposition of belowground litter and metal dynamics in salt marshes (Tagus Estuary, Portugal). *The Science of the Total Environment*, 380: 93-101.

Perronnet, K., Schwartz, C., Gerard, E., Morel, J. L. 2000. Availability of cadmium and zinc incorporated in the leaves of *Thlaspi caerulescens* incorporated into soil. *Plant and Soil*, 227: 257-263.

Poschenrieder, C., Bech, J., Llugany, M., Pace, A., Fenés, E., Barceló, J. 2001. Copper in plant species in a copper gradient in Catalonia (North East Spain) and their potential for phytoremediation. *Plant and Soil*, 230: 247-256.

Rantala, R., Loring, D. 1975. Multi-element analysis of silicate rocks and marine sediments by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter*, 14: 117-120.

Rantala, R., Loring, D. 1977. A rapid determination of 10 elements in marine suspended matter by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter*, 16: 51-52.

Real Decreto 465/2003, de 25 de abril, sobre las sustancias indeseables en la alimentación animal. Boletín Oficial del Estado (BOE) Nº 102. Madrid, 16485-16493.

Reboreda, R., Caçador, I. 2007a. Copper, zinc and lead speciation in salt marsh sediments colonised by *Halimione portulacoides* and *Spartina maritima*. *Chemosphere*, 69: 1655-1661.

Reboreda, R., Caçador, I. 2007b. Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals. *Environmental Pollution*, 146: 147-154.

Rosselli, W., Keller, C., Boschi, K. 2003. Phytoextraction capacity of trees growing on metal contaminated soil. *Plant and Soil*, 256: 265-272.

Samecka-Cymerman, A., Kempers, A. J. 2001. Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former open cut brown coal mines) differing in stage of acidification. *The Science of the Total Environment*, 281: 87-98.

Sánchez-Gómez, P., Guerra-Montes, J., Coy-Gómez, E., Hernández-González, A., Fernández-Jiménez, S., Carrillo-López, A. F. 1998. Flora de Murcia. Claves de identificación e iconografía de plantas vasculares. Diego Marín. Murcia (España), 439 pp.

Sawidis, T., Chettri, M., Zachariadis, G. A., Stratis, J. A. 1995. Heavy metals in aquatic plants and sediments from water systems in Macedonia, Greece. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32: 73-80.

Shallari, S., Schwartz, C., Hasko, A., Morel, J. L. 1998. Heavy metal in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *The Science of the Total Environment*, 209: 133-142.

Shkolnik, M. J. 1974. Microelements in Plant Life. Nauka. Leningrad (Russia).

Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsolo, C., Aguilar, J. 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *The Science of the Total Environment*, 242: 105-115.

Sims, J. T., Johnson, G. V. 1991. Micronutrient Soil Tests. En: Mortvedt, J. J., Cox, F. R., Shuman, L. M., Welch, R. M. (Eds.), *Micronutrients in Agriculture*. Second Edition. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin (EEUU), pp. 427-476.

Sousa, A. I., Caçador, I., Lillebø, A. I., Pardal, M. A. 2008. Heavy metal accumulation in *Halimione portulacoides*: Intra- and extra-cellular metal binding sites. *Chemosphere*, 70: 850-857.

St-Cyr, L., Crowder, A. A. 1989. Factors affecting iron plaque on the roots of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. *Plant and Soil*, 116: 85-93.

Stoltz, E., Greger, M. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environmental and Experimental Botany*, 47: 271-280.

Sundby, B., Vale, C., Caçador, I., Catarino, F., Madureira, M. J., Caetano, M. 1998. Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants: Mechanism and rate of formation. *Limnology and Oceanography*, 43: 245-252.

Swaileh, K. M., Hussein, R. M., Abu-Elhaj, S. 2004. Assessment of Heavy Metal Contamination in Roadside Surface Soil and Vegetation from the West Bank. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47: 23-30.

Taylor, G. J., Crowder, A. A. 1983. Uptake and accumulation of heavy metals by *Typha latifolia* in wetlands of the Sudbury, Ontario region. *Canadian Journal of Botany*, 61: 63-73.

Ter Braak, C. J., Smilauer, F. O. 1999. Canoco for Windows v. 4.02. Centre for Biometry Wageningen CPRO-DLO. Wageningen (The Netherlands).

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3052. 1996. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington DC (EEUU). Documento disponible en: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3052.pdf>

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2001. Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at Hazardous Waste Sites. EPA/540/S-01/500. Washington DC (EEUU).

Vale, C., Catarino, F., Cortesao, C., Caçador, I. 1990. Presence of metal-rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina martima* from the salt marshes of the Tagus estuary, Portugal. *The Science of the Total Environment*, 97-98: 617-626.

Vale, C., Caetano, M., Raimundo, J. 2003. Incorporation of Trace Elements on Iron-rich Concretions around Plant Roots of Tagus Estuary Salt Marsh (Portugal). *Journal of Soils and Sediments*, 3: 208-212.

Vymazal, J., Těhla, J., Kröpfelová, L., Chrastný, V. 2007. Trace metals in *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea* growing in constructed and natural wetlands. *The Science of the Total Environment*, 380: 154-162.

Wei, S. H., Zhou, Q. X., Wang, X. 2005. Identification of weed plants excluding the absorption of heavy metals. *Environment International*, 31: 829-834.

Weis, J. S., Weis, P. 2004. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environment International*, 30: 685-700.

Windham, L. Weis, J. S., Weis, P. 2003. Uptake and distribution of metals in two dominant salt marsh macrophytes, *Spartina alterniflora* (cordgrass) and *Phragmites australis* (common reed). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 56: 63-72.

Windham, L., Weis, J. S., Weis, P. 2004. Metal Dynamics of Plant Litter of *Spartina alterniflora* and *Phragmites australis* in metal-contaminated salt marshes. Part 1: Patterns of Decomposition and Metal Uptake. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23: 1520-1528.

Wong, M. H. 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*, 50: 775-780.

Ybáñez, N., Cervera, M. L., Montoro, R., De la Guardia, M. 1991. Comparison of Dry Mineralization and Microwave-oven Digestion for the Determination of Arsenic in Mussel Products by Platform in Furnace Zeeman-effect Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of analytical Atomic Spectrometry*, 6: 379-84.

Ybáñez, N., Cervera, M. L., Montoro, R. 1992. Determination of arsenic in dry ashed seafood products by hydride generation atomic absorption spectrometry and a critical

comparative study with platform furnace Zeeman-effect atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 258: 61-71.

Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L. Q. 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *The Science of the Total Environment*, 368: 456-464.

Zurayk, R. A., Khoury, N. F., Talhouk, S. N., Baalbaki, R. Z. 2001. Salinity-heavy metal interactions in four salt-tolerant plant species. *Journal of Plant Nutrition*, 24: 1773-1786.

CAPÍTULO 5

ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN SEDIMENTOS Y MOLUSCOS DEL MAR MENOR. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS PARA LA POBLACIÓN

5.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los organismos marinos, especialmente los moluscos, tienen una elevada capacidad para acumular los metales presentes en el ambiente en el que viven (Roméo et al., 2005). Por tanto, estas especies podrían usarse para biomonitorizar la contaminación metálica del medio. Chapman et al. (1987) definen monitorización ambiental como la toma sucesiva de datos con el objetivo de determinar tendencias en los parámetros ambientales. En este sentido, Martin y Coughtrey (1982) diferencian indicadores biológicos (bioindicadores) y monitorizadores biológicos (biomonitorizadores). Para estos autores, las especies bioindicadoras son aquéllas usadas para investigar aspectos de la calidad ambiental en virtud de su presencia, ausencia o cambio en número (con el consecuente efecto en la estructura de la comunidad). En cambio, las especies biomonitorizadoras son aquéllas que acumulan contaminantes en sus tejidos (por ejemplo los metales pesados y el As), y por tanto pueden ser utilizadas para identificar las abundancias y disponibilidades de tales contaminantes en los ambientes acuáticos, permitiendo valorar la contaminación de los ambientes costeros (Phillips y Rainbow, 1993).

Los sedimentos marinos también pueden usarse para monitorizar la contaminación presente en el medio. Actúan como sumideros de compuestos químicos mediante procesos de precipitación (Sahuquillo et al., 2002), integrando la contaminación antropogénica a través del tiempo y de la columna de agua (Feldstein et al., 2003). No obstante, los datos de contenidos totales en los sedimentos tienen el inconveniente de que no nos dan un indicio de la biodisponibilidad de los

contaminantes, que sí se conocerá analizando directamente los moluscos que puedan vivir en ellos.

Debido a que en zonas fuertemente contaminadas la acumulación de metales en los moluscos marinos puede suponer un peligro para la población si esas especies son consumidas habitualmente, se planteó un estudio de los sedimentos y moluscos marinos con los siguientes objetivos:

1. Evaluar el grado actual de contaminación metálica de los sedimentos costeros de la laguna del Mar Menor entre los saladares del Carmolí y Lo Poyo; así como la acumulación en dos especies de moluscos (*Hexaplex trunculus* y *Tapes decussatus*) que la gente captura para su consumo.
2. Evaluar la utilidad de estas dos especies de moluscos marinos para biomonitorizar la contaminación metálica presente en los sedimentos del Mar Menor.
3. Estimar el riesgo de toxicidad para la población asociado al consumo de estas especies de moluscos marinos.

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1. MUESTREO DE MOLUSCOS Y ANÁLISIS

El muestreo de moluscos se realizó entre abril y mayo de 2005. Para ello se establecieron 16 parcelas de unos 100-150 m² espaciadas cada 500 m, cubriendo un total de aproximadamente 8 km de costa entre las desembocaduras de la Rambla del Albuñón y la Rambla de Ponce (Figura 5.1). En la Tabla 5.1 pueden observarse las coordenadas de localización de cada una de las parcelas.

En cada parcela, y siempre que fue posible, se recogieron tres submuestras de unos 10 ejemplares de una especie de caracol marino carnívoro, el gasterópodo *Hexaplex trunculus* (Fotografía 5.1), comúnmente llamado òcaracola o cornetaö, y de una especie de bivalvo filtrador, la almeja *Tapes decussatus* (Fotografía 5.2). La recolección se realizó a mano, a una profundidad de unos 50 cm, que es la profundidad

a la que la gente normalmente captura los moluscos para consumo personal. Los ejemplares se transportaron al laboratorio en bolsas de polietileno con agua del Mar Menor. Una vez allí, y durante un periodo de 48 horas, los moluscos se colocaron en peceras que contenían agua filtrada del Mar Menor en continua aireación (recogida en las estaciones correspondientes) para permitir la eliminación de residuos de materia particulada presentes en la cavidad del manto y el tracto digestivo (Sokolowski et al., 2002; Conti y Cecchetti, 2003) (Fotografía 5.3). Los moluscos recolectados en diferentes parcelas se separaron en diferentes peceras; adicionalmente, y para cada parcela, *H. trunculus* y *T. decussatus* también se separaron en peceras distintas pues el caracol marino es una especie depredadora del bivalvo (Peharda y Morton, 2006).

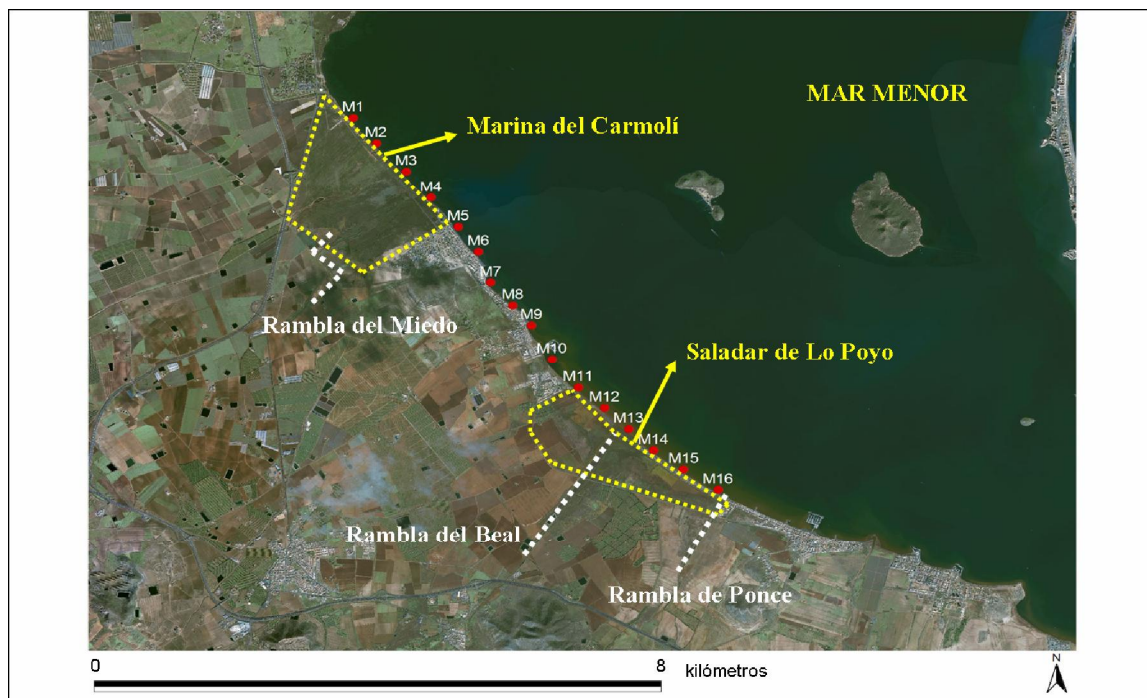


Figura 5.1. Localización de las 16 parcelas de muestreo a lo largo de la línea de costa del Mar Menor entre el extremo norte del saladar de la Marina del Carmolí y el extremo sur del saladar de Lo Poyo. Se muestran además las tres ramblas que transportan los estériles mineros (Miedo, Beal y Ponce).

Una vez depurados los moluscos, se sacrificaron en un microondas hirviéndolos en agua Milli-Q durante 30 segundos. A continuación, las partes blandas se extrajeron cuidadosamente con una espátula de plástico, lavándolas con agua desionizada y Milli-Q, para posteriormente secarlas en una estufa a 80 °C (Chiu et al., 2000) y molerlas en un molinillo automático (IKA A11 basic) hasta obtener un polvo fino. La humedad de

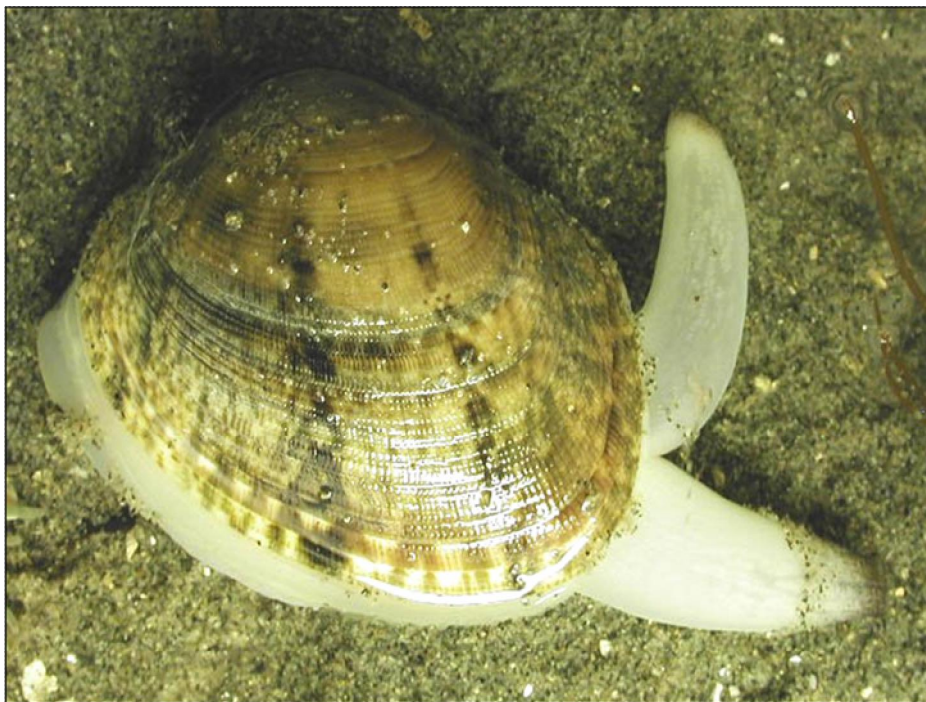
los tejidos blandos de los moluscos se calculó pesando unos pocos ejemplares antes y después de secar en la estufa a 80 °C.

Tabla 5.1. Coordenadas de localización de las parcelas de muestreo en el saladar de la Marina del Carmolí.

Parcela	Latitud/Longitud		Coordenadas UTM	
	N	W	E	N
1	37° 42' 49''	0° 51' 19''	30 689051	4176272
2	37° 42' 35''	0° 51' 07''	30 689356	4175843
3	37° 42' 23''	0° 50' 55''	30 689652	4175500
4	37° 42' 07''	0° 50' 38''	30 690086	4175014
5	37° 41' 50''	0° 50' 20''	30 690533	4174480
6	37° 41' 36''	0° 50' 09''	30 690813	4174077
7	37° 41' 20''	0° 50' 02''	30 690989	4173574
8	37° 41' 08''	0° 49' 50''	30 691300	4173200
9	37° 40' 57''	0° 49' 40''	30 691561	4172871
10	37° 40' 39''	0° 49' 28''	30 691855	4172318
11	37° 40' 23''	0° 49' 14''	30 692225	4171852
12	37° 40' 12''	0° 48' 59''	30 692597	4171521
13	37° 40' 01''	0° 48' 45''	30 692937	4171179
14	37° 39' 49''	0° 48' 31''	30 693286	4170830
15	37° 39' 39''	0° 48' 14''	30 693711	4170523
16	37° 39' 28''	0° 47' 55''	30 694199	4170189



Fotografía 5.1. Imagen de dos ejemplares del molusco gasterópodo carnívoro *Hexaplex trunculus*.



Fotografía 5.2. Imagen del molusco bivalvo filtrador *Tapes decussatus*, una especie de almeja (fuente: www.sim-online.it/Risorse/moll_vivi/Bivalvia/_Bivalvia.htm; M. Tisselli, 2003).



Fotografía 5.3. Peceras con el sistema de introducción de oxígeno para permitir la supervivencia de los moluscos durante su depuración. En ambos extremos de la foto se observan además las dos bombas que suministraban el oxígeno.

5.2.1.1. Extracción y determinación de los contenidos totales de metales pesados y arsénico

El polvo obtenido se sometió al proceso de mineralización por vía seca ya explicado para el material vegetal (Ybáñez et al., 1991). Básicamente consistió en una desecación en un baño de arena de la muestra con ácido nítrico concentrado y agente coadyuvante ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 20 % m/v y MgO al 2 % m/v), con una posterior calcinación en horno-mufla (temperatura máxima de 450 °C) del residuo procedente de la etapa anterior. La determinación de los elementos (As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn) se realizó en un ICP-MS (Agilent 7500A).

5.2.1.2. Extracción y determinación de arsénico inorgánico

Además, para el As se realizaron análisis de especiación, ya que la toxicidad de las diferentes compuestos en los que se encuentra este elemento varía drásticamente. Para ello se extrajeron y cuantificaron el As inorgánico (la forma realmente tóxica) y las diferentes especies orgánicas. Esta parte del trabajo se realizó en el IATA-CSIC (Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos) de Valencia.

Para la extracción de As inorgánico se usó el método descrito en Almela et al. (2002), con alguna modificación. Este procedimiento se basa en una digestión ácida de la muestra y posterior extracción del analito en un disolvente orgánico. Incluye las siguientes etapas:

1. Hidrólisis de la muestra y solubilización de las especies orgánicas e inorgánicas de As, empleando ácido clorhídrico concentrado.
2. Reducción del As(V) a As(III).
3. Extracción del As inorgánico con cloroformo.
4. Retroextracción a una fase acuosa.
5. Mineralización de la fase acuosa.

Se pesaron 0.5 g de polvo seco de cada una de las muestras de caracola en tubos de centrífuga, se añadieron 4.1 mL de agua Milli-Q agitando manualmente hasta conseguir una completa humectación. Tras adicionar 18.4 mL de HCl al 37 %, se agitó

vigorosamente durante 10 minutos en un agitador mecánico (IKA KS 130 basic). Las muestras se dejaron en reposo durante 12-15 horas. A continuación, se añadieron los agentes reductores (2 mL de HBr al 48 % y 1 mL de una disolución de sulfato de hidracina de concentración 15 mg mL^{-1}), agitando mecánicamente durante 30 segundos. Se adicionaron 10 mL de cloroformo al tubo de centrífuga, agitando nuevamente durante 10 minutos y centrifugando durante 5 minutos a 2000 rpm (centrífuga Eppendorf 5810). Tras el centrifugado se aspiró la fase inferior del tubo (fase clorofórmica), desechando la fase ácida superior. El paso de la extracción con cloroformo se repitió dos veces más, obteniendo una mezcla de fases clorofórmicas que se centrifugó durante 5 minutos a 2000 rpm para así eliminar con una pipeta Pasteur los restos de la fase ácida que pudieran aparecer en la parte superior del tubo de centrífuga. La fase clorofórmica se filtró a través de un filtro de jeringa Whatman con membrana de PTFE (25 mm de diámetro, $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro). En la etapa de retroextracción se añadieron 10 mL de HCl 1 M a la fase clorofórmica limpia, agitando a continuación 10 minutos y centrifugando a 2000 rpm durante 5 minutos. Tras repetir el proceso de retroextracción una vez más, se obtuvo una fase ácida superior que fue la que se sometió a la mineralización por vía seca (Ybáñez et al., 1991), desechando la fase clorofórmica inferior. Las cenizas obtenidas tras la mineralización se disolvieron con 5 mL de HCl 6 M, añadiendo a continuación 5 mL de disolución pre-reductora (disolución al 5 % p/v de yoduro potásico y ácido ascórbico). Tras 30 minutos de espera, las muestras se filtraron en papel Whatman No. 1 previamente lavado con agua Milli-Q y HNO_3 diluido. La determinación del As inorgánico se llevó a cabo con un espectrómetro de absorción atómica con generación de hidruros mediante inyección en flujo (Perkin Elmer 3300). Para la generación de los hidruros se utilizó HCl al 10 % (v/v) y como agente reductor borohidruro sódico (NaBH_4) al 0.2 % (m/v) preparado en NaOH 0.05 % (m/v).

5.2.1.3. Extracción, separación y determinación de las especies orgánicas de arsénico

Las especies orgánicas de arsénico se extrajeron de acuerdo al método descrito por Suñer et al. (2000). Se añadieron 20 mL de una disolución metanol/agua (1 + 1 v/v) a tubos de centrífuga conteniendo aproximadamente 0.5 g de polvo seco de caracola. Las muestras se agitaron mecánicamente durante 15 minutos (agitador IKA KS 130

basic) y se centrifugaron durante 10 minutos a 2000 rpm (centrífuga Eppendorf 5810). El proceso de extracción se repitió dos veces más y los sobrenadantes se mezclaron y evaporaron a sequedad ($T^a = 44\text{ }^{\circ}\text{C}$). El extracto seco se redisolvió en 1.5 mL de agua Milli-Q mediante agitación mecánica y se centrifugó en tubos Eppendorf a 12000 rpm durante 10 minutos (Merck Heraeus Biofuge Pico). El proceso de redisolución se repitió una vez más, y el volumen total de muestra redisuelta (3 mL) se filtró a través de una membrana de Nylon de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ (Whatman).

La separación de las especies arsenicales mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se llevó a cabo en un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 1100. Se utilizó una columna de intercambio aniónico con base polimérica, Hamilton PRP-X100 (Teknokroma) y una precolumna con la misma fase estacionaria.

La detección de las especies organoarsenicales se realizó por espectrometría de fluorescencia atómica (AFS), empleándose un equipo PSA 10.044 Excalibur, equipado con un generador de hidruros (HG) en continuo (PSA 10.004, PS Analytical). Las arsinas generadas fueron llevadas al detector de AFS a través de una membrana de secado higroscópica (Perma Pure) que posibilitó la eliminación de la humedad mediante la circulación de aire en contracorriente. Un flujo adicional de hidrógeno permitió el mantenimiento parcial de la llama en el equipo de AFS. Un convertidor analógico digital con dos canales (Hewlett-Packard 35900 C) permitió transformar la señal analógica procedente del AFS en una señal digital.

La fase móvil empleada en la separación cromatográfica fue un gradiente entre agua Milli-Q y dos disoluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20 mM, una a $\text{pH} = 9$ y otra a $\text{pH} = 10.3$. El gradiente fue diferente dependiendo de la especie arsenical que se pretendiese separar. El eluato de la columna se termooxidó al mezclarse con una disolución de peroxidisulfato potásico ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) mediante una pieza en PTFE y discurrir por un bucle de reacción de teflón situado en un baño calefactor a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente la mezcla termooxidada se enfrió en un baño de hielo y se mezcló con un flujo continuo de HCl y NaBH_4 . Los hidruros generados se separaron empleando un separador gas-líquido y fueron llevados al detector de AFS para su atomización y detección utilizando un flujo continuo de argón (Figura 5.2). Tanto para la generación de hidruros a partir de arsénico, como en la posterior detección por AFS, se empleó una disolución de borohidruro sódico

(NaBH_4). Las condiciones experimentales en el sistema HPLC-termooxidación-HG-AFS se detallan en la Tabla 5.2.

La identificación de las señales se realizó por coincidencia de los tiempos de retención entre las señales cromatográficas de las muestras y los patrones de especies arsenicales y mediante la adición de patrones. La integración de las señales cromatográficas se realizó en área de pico y la cuantificación frente a la curva patrón de cada una de las especies. Las curvas se construyeron con patrones de 50 ppb, 100 ppb, 250 ppb y 500 ppb.

Cada muestra se inyectó dos veces, una para la cuantificación del azúcar y otra para la cuantificación de la arsenobetaína, que implicaba una dilución mucho mayor.

Tabla 5.2. Condiciones experimentales en el sistema HPLC-termooxidación-HG-AFS.

HPLC	
Columna	Hamilton PRP-X100; 10 μm base polimérica de intercambio aniónico; 250 mm x 4.1 mm d.i.
Precolumna	Hamilton PRP X-100; 12-20 μm ; 25 mm x 2.3 mm d.i.
Temperatura	10 $^{\circ}\text{C}$
Fase móvil	A: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20 mM pH = 9.0 B: H_2O Milli-Q C: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20 mM pH = 10.3
Programa del gradiente	Para la separación de arsenobetaína 0-7 minutos: 100 % B Para la separación de sulfonato-ribosa 0-7 minutos: 100 % B 7-14 minutos: 100 % A 14-16 minutos: 100 % C 16-17 minutos: 100 % B
Flujo	1 mL min^{-1}
Volumen de inyección	100 μL
Termooxidación	
Oxidante	1.29 % (p/v) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 2.5 % (p/v) NaOH. Flujo 1 mL min^{-1}
Bucle de reacción	3 m x 0.3 mm d.i.
Temperatura	150 $^{\circ}\text{C}$
HG	
Agente reductor	1.5 % (p/v) NaBH_4 en 0.7 % (p/v) NaOH. Flujo 2.5 mL min^{-1}
HCl	1.5 mol L^{-1} . Flujo 6.0 mL min^{-1}
Gas portador	Argón. Flujo 300 mL min^{-1}
Gas de secado	Aire. Flujo 2.5 L min^{-1}
AFS	
Flujo de hidrógeno	60 mL min^{-1}
Longitud de onda	193.7 nm
Corriente primaria	27.5 mA
Corriente de estímulo	35.0 mA

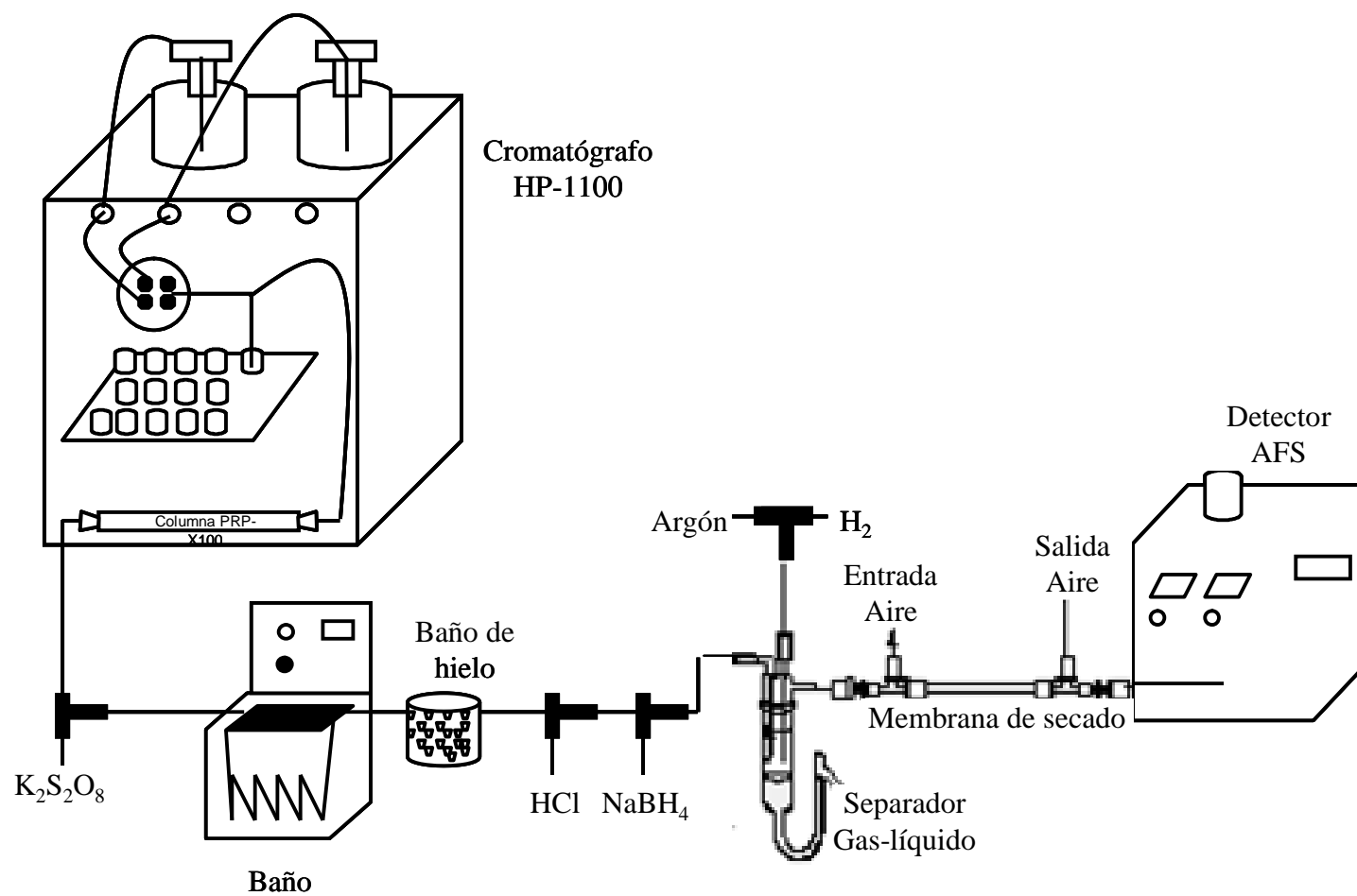


Figura 5.2. Sistema HPLC-termooxidación-HG-AFS empleado para la separación, identificación y cuantificación de las especies orgánicas de arsénico en *Hexaplex trunculus*.

5.2.2. MUESTREO DE SEDIMENTOS Y ANÁLISIS

En cada una de las parcelas se recogieron 4 submuestras de sedimento superficial (de los primeros 10 cm) en diferentes puntos, se colocaron en una misma bolsa de polietileno para obtener una única muestra compuesta representativa (Figura 5.1). Una vez en el laboratorio las muestras se extendieron para dejarlas secar al aire y una parte se tamizó a 2 mm, usándose esta fracción para las determinaciones analíticas. El porcentaje de finos se determinó por el método de la pipeta de Robinson (Soil Survey of England and Wales -SSEW, 1982-) tras oxidación de la materia orgánica con H_2O_2 al 30 % y dispersión con hexametáfosfato de sodio (calgón). El contenido en materia orgánica del sedimento se determinó calculando el porcentaje de pérdida de peso de una muestra de sedimento seco tras ignición en horno-mufla a 450 °C durante 6 horas, procedimiento conocido como LOI (loss on ignition) (Heiri et al., 2001; Beaudoin, 2003; Marín-Guirao et al., 2005a).

Una porción de cada una de las muestras de sedimento tamizadas se molió en un mortero de ágata (Retsch RM100) hasta obtener un polvo fino en el que se determinó el contenido en carbonato cálcico total o equivalente, de acuerdo al método del calcímetro Bernard (Hulseman, 1966; Muller y Gastner, 1971), y el contenido total de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn de acuerdo al método 3052 de la Agencia del Medio ambiente de los Estados Unidos (USEPA, 1996), ya explicado para el análisis de los suelos de los humedales, y que consistió básicamente en una digestión con HNO_3 y HF concentrados en vasos cerrados en microondas donde se alcanzaron altas presiones y temperaturas. Mn, Pb, Zn se midieron en un espectrómetro de absorción atómica (UNICAM 969), y As, Cd y Cu en un ICP-MS (Agilent 7500A).

5.2.3. CONTROL DE LA CALIDAD ANALÍTICA

La precisión de los métodos se comprobó mediante el análisis del contenido de metales pesados y arsénico en los materiales de referencia ERM-CE278, que corresponde a tejido de mejillón y en el material de referencia de suelo CRM027-050 (Resource Technology Corporation, USA). Los resultados estuvieron en concordancia con los valores certificados y las desviaciones estándar fueron bajas, mostrando una buena repetibilidad (Tablas 5.3 y 5.4). El número de repeticiones usadas fue de 5.

Las diluciones se realizaron con HNO₃ hiperpuro al 1 %, preparado con agua Milli-Q. La fiabilidad de los equipos se comprobó introduciendo soluciones control cada 5-10 muestras. Para detectar posibles contaminaciones se usaron blancos que se introdujeron en cada tanda de medida. Se trabajó con material volumétrico de polietileno para todo el procedimiento de laboratorio.

Tabla 5.3. Análisis del material de referencia certificado ERM-CE278 (tejido de mejillón); n=5. (DE = desviación estándar; p.s. = peso seco).

Elemento	Valor certificado (media ± DE) en mg kg ⁻¹ p.s.	Valor obtenido (media ± DE) en mg kg ⁻¹ p.s.
As	6.07 ± 0.13	5.42 ± 0.40
Cd	0.348 ± 0.007	0.354 ± 0.178
Cu	9.45 ± 0.13	10.87 ± 1.55
Mn	7.69 ± 0.23	8.09 ± 0.61
Pb	2.00 ± 0.04	2.28 ± 0.42
Zn	83.1 ± 1.7	75.6 ± 7.6

Tabla 5.4. Análisis del material de referencia certificado CRM027-050 (suelo); n=5. (DE = desviación estándar; p.s. = peso seco).

Elemento	Valor certificado (media ± DE) en mg kg ⁻¹ p.s.	Valor obtenido (media ± DE) en mg kg ⁻¹ p.s.
As	12.4 ± 2.80	13.92 ± 2.84
Cd	12.0 ± 1.74	10.04 ± 1.27
Cu	9.87 ± 1.46	11.56 ± 1.38
Mn	259 ± 21.8	299.3 ± 13.8
Pb	51.9 ± 7.28	40.27 ± 7.95
Zn	51.3 ± 7.76	51.13 ± 4.64

5.2.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se llevó a cabo con el programa SPSS 15.0 (SPSS Corp., USA). Se realizaron correlaciones de Spearman (no paramétricas) para determinar las relaciones entre los parámetros físico-químicos de los sedimentos y entre los niveles de metales pesados y As en moluscos y sedimentos, y el test de Kruskal-Wallis (no paramétrico) para comparar los niveles de esos mismos elementos entre las diferentes parcelas de moluscos.

5.3. RESULTADOS

5.3.1. SEDIMENTOS

El contenido de arena en los sedimentos fue superior al 80 % en todas las parcelas y el de partículas finas (limo + arcilla) fue siempre inferior al 20 % (Figura 5.3a). Las parcelas 3, 4, 6, 8 y 9 presentaron los menores contenidos de finos (4.47 ± 0.65 % limo + arcilla) mientras que las parcelas 2, 5 y 10 presentaron los más altos (15.20 ± 0.68 % limo + arcilla). El contenido en carbonato cálcico varió entre 769.33 g kg^{-1} (parcela 11) y 270.28 g kg^{-1} (parcela 13, la más cercana a la desembocadura de la Rambla del Beal) (Figura 5.3b). No se detectó ningún patrón claro de variación en el contenido de carbonato cálcico ni en la granulometría a lo largo de la línea de costa desde la parcela 1 a la 16.

El contenido de materia orgánica fue muy variable y mostró una relación con la zona en la que se encontraron las parcelas de muestreo (Figura 5.3c). El menor contenido se obtuvo en las parcelas 7 (9.78 g kg^{-1}), 8 (6.55 g kg^{-1}) y 9 (7.05 g kg^{-1}), que corresponden con las playas del pueblo de los Urrutias, las cuales se limpian regularmente debido a la afluencia de la población para el baño. En cambio, las parcelas localizadas en las playas de los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo presentaron contenidos de materia orgánica superiores a 10 g kg^{-1} , alcanzando un máximo de 52.90 g kg^{-1} en la parcela 16.

Los niveles de los elementos contaminantes en los sedimentos siguieron el orden $\text{Zn} \times \text{Pb} > \text{Mn} \gg \text{As} \gg \text{Cu} > \text{Cd}$ presentando un claro incremento hacia la zona sureste del área de estudio (Figura 5.4), que corresponde a los puntos de muestreo junto a la playa del saladar de Lo Poyo. La parcela 13, localizada justo en la desembocadura de la Rambla del Beal, como ya se ha comentado, presentó los niveles más elevados de Zn (7132 mg kg^{-1} p.s. -peso seco-), Pb (6975 mg kg^{-1} p.s.), Mn (5039 mg kg^{-1} p.s.), As (501 mg kg^{-1} p.s.) y Cu (74 mg kg^{-1} p.s.), mientras que el máximo de Cd (9.1 mg kg^{-1} p.s.) se presentó en la parcela 14.

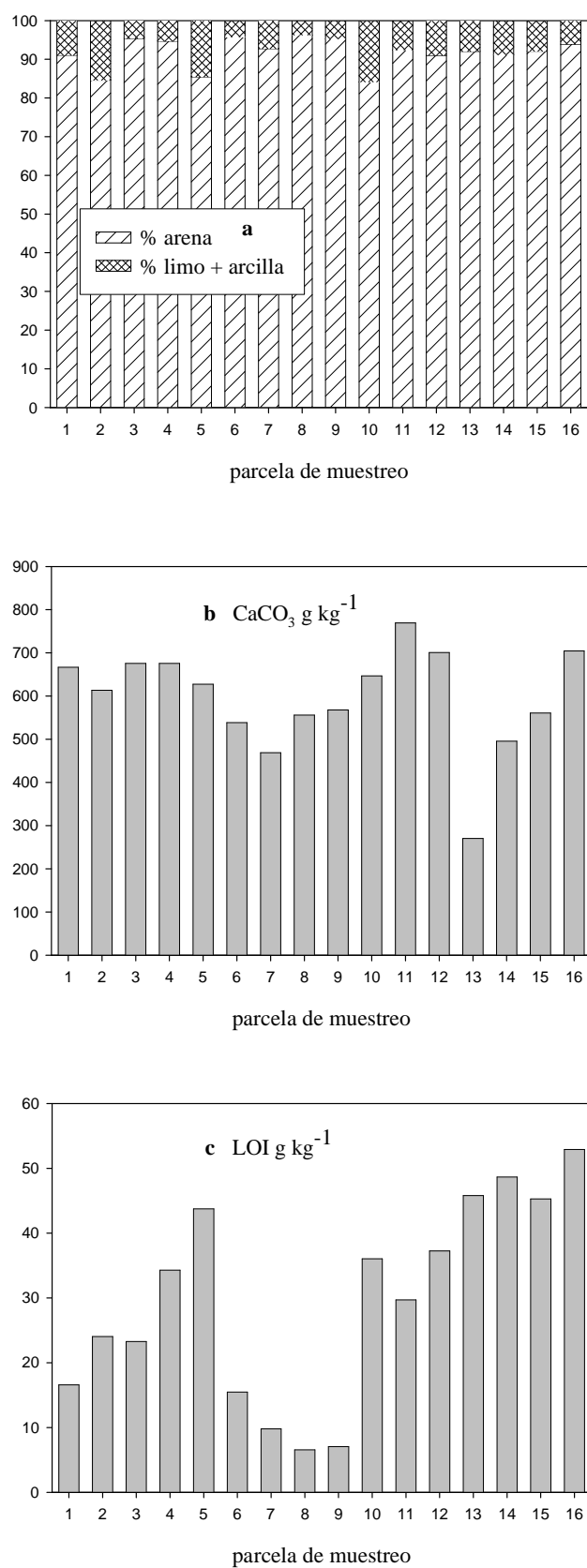


Figura 5.3. Granulometría (a), contenido en carbonato cálcico total (b) y contenido en materia orgánica total determinada mediante LOI (c) en el sedimento de las 16 parcelas del Mar Menor.

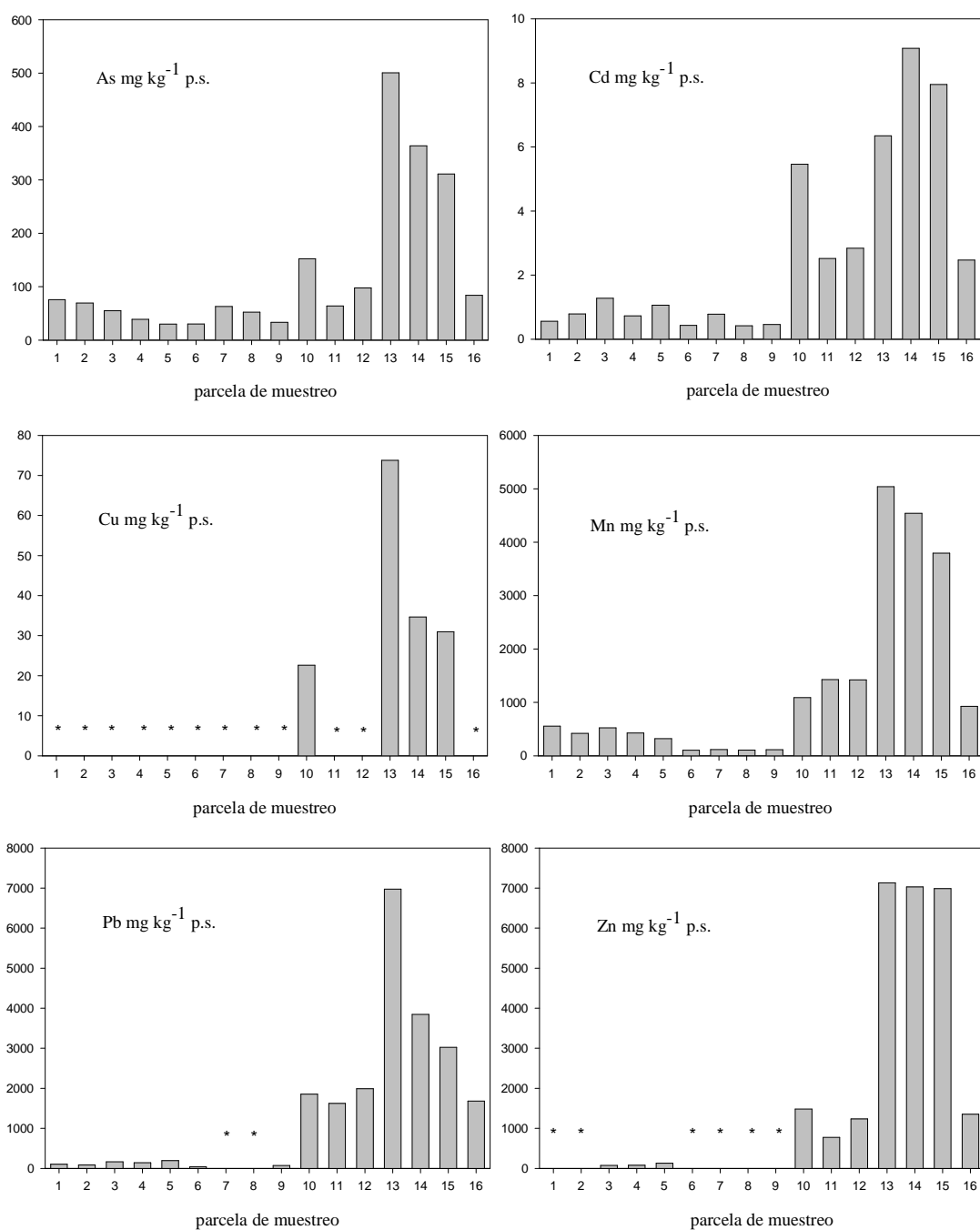


Figura 5.4. Contenido total de metales pesados y As en el sedimento de las 16 parcelas del Mar Menor (en mg kg^{-1} peso seco). Los asteriscos indican elemento no detectado.

5.3.2. MOLUSCOS

5.3.2.1. Contenido total de metales pesados y arsénico

El gasterópodo *Hexaplex trunculus* se pudo muestrear en todas las parcelas. Sin embargo, la recolección de ejemplares de *T. decussatus* fue muy dificultosa en el área del saladar de Lo Poyo debido al escaso número de ejemplares vivos, así que no fue posible obtener el número suficiente de ejemplares de esta especie para realizar los análisis entre las parcelas 9 y 16. Un hecho interesante fue que el tamaño medio de los especímenes de caracola recolectados de las parcelas 9 a 16 (5.1 ± 0.36 cm) fue significativamente mayor que el tamaño medio de los especímenes recolectados en las otras parcelas (4.1 ± 0.23 cm) ($p < 0.05$, test de Kruskal-Wallis). Debido a que no se recogió *Tapes decussatus* en las parcelas 9 a 16, la comparación de tamaños para esta especie no pudo realizarse.

Las dos especies de moluscos recolectados presentaron diferentes cantidades de metales pesados y As en sus tejidos blandos, no obstante en todas ellas el orden de acumulación fue el mismo: $Zn \gg As > Pb > Mn > Cu > Cd$ (Figura 5.5).

H. trunculus fue la especie que mayor cantidad de metales pesados y As acumuló, presentando una gran variabilidad entre diferentes estaciones de muestreo (en $mg\ kg^{-1}$ p.s.); principalmente para Cd (entre valores por debajo de los límites de detección -parcelas 1 a 4- y 8.4 -parcela 12-), Pb (entre 0.09 -parcela 6- y 222 -parcela 12-) y Zn (entre 883 -parcela 1- y 3130 -parcela 15-). Los niveles de Cu se encontraron entre 17.7 (parcela 7) y 47.2 (parcela 14); As entre 144 (parcela 1) y 418 (parcela 12) y Mn entre 7.6 (parcela 8) y 17.7 (parcela 14).

El bivalvo acumuló los metales en menor grado que *H. trunculus*, con las excepciones del Pb y Mn, que presentaron valores similares a los encontrados para la caracola en las parcelas donde se presentaron simultáneamente las dos especies (de la parcela 1 a la parcela 8). En *Tapes decussatus* los niveles variaron como se presenta a continuación ($mg\ kg^{-1}$ p.s.): Zn entre 73 (parcela 7) y 109 (parcela 5); As entre 42 (parcela 3) y 78 (parcela 6); Pb entre valores por debajo de los límites de detección (parcelas 1 a 3) y 15 (parcela 5); Mn entre 5.6 (parcela 7) y 9.2 (parcela 5) y Cu entre

0.3 (parcela 6) y 4.2 (parcela 5). Los niveles de Cd estuvieron siempre por debajo de los límites de detección. Como se indicó anteriormente, el bivalvo *T. decussatus* no pudo capturarse entre las parcela 9 y 16, y por tanto no se poseen datos de su contenido en metales pesados y As en dichas parcelas.

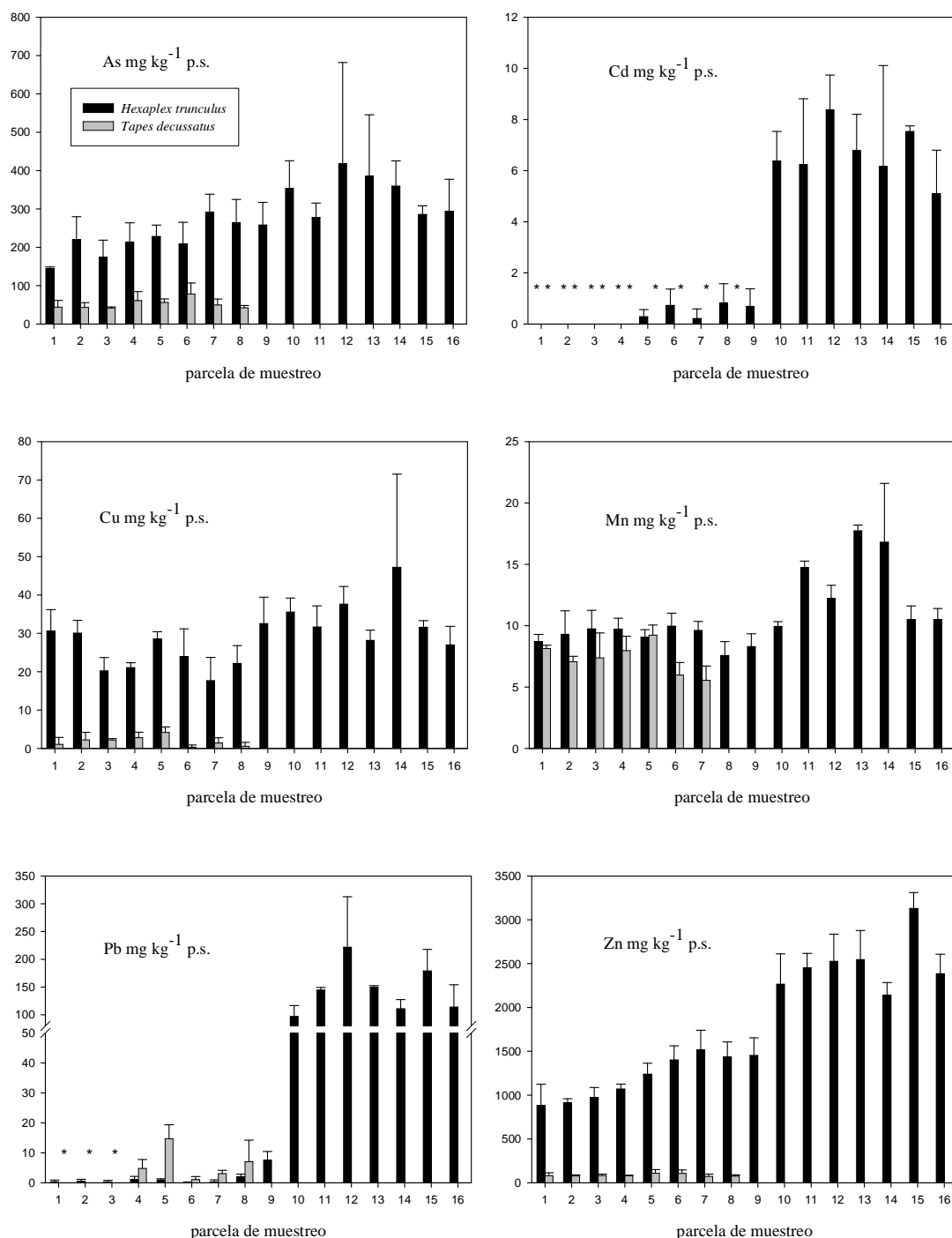


Figura 5.5. Contenido total de metales y As en moluscos capturados en las 16 parcelas de muestreo del Mar Menor (en mg kg^{-1} peso seco). De las parcelas 9 a 16 no existen muestras de *Tapes decussatus*. Las líneas sobre la barra muestran la desviación estándar ($n=3$). Los asteriscos indican elemento no detectado.

5.3.2.2. Especies orgánicas e inorgánicas de arsénico

Los contenidos de As inorgánico para *Hexaplex trunculus* en las 16 parcelas de muestreo pueden observarse en la Figura 5.6. Solamente se calcularon para esta especie debido a la ausencia de *T. decussatus* de las parcelas 9 a 16 y a que el gasterópodo fue el organismo que presentó mayores niveles de As total con diferencia. Los valores variaron (en ng g^{-1} peso seco) entre 357 (parcela 1) y 1133 (parcela 11).

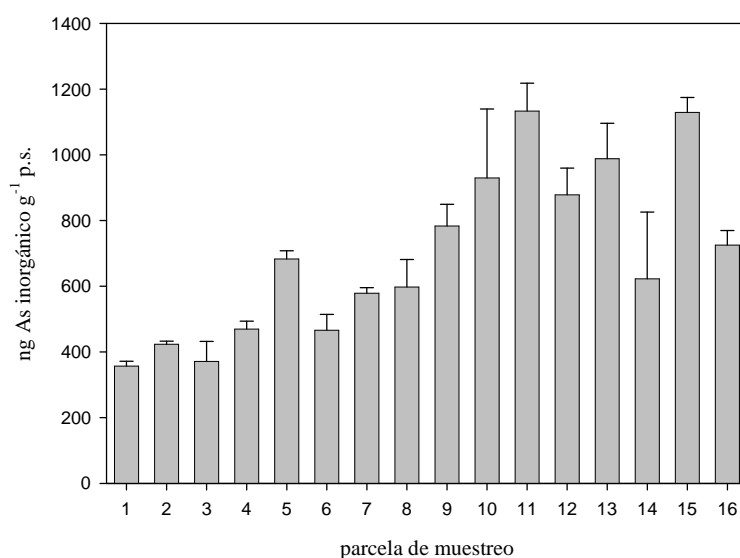


Figura 5.6. Contenido de As inorgánico en *Hexaplex trunculus* en las 16 parcelas de muestreo del Mar Menor (en mg kg^{-1} peso seco). Las líneas sobre la barra muestran la desviación estándar ($n=3$).

Respecto a las especies orgánicas de As, solamente se detectaron dos, la arsenobetaina y un azúcar (sulfonato-ribosa), con tiempos de retención de aproximadamente 3.5 y 13.5 minutos respectivamente. La arsenobetaina es una molécula con carga neta 0 debido a su carácter zwitterion, de modo que al haber utilizado una columna de intercambio iónico para la separación de las especies orgánicas, ésta eluyó con el volumen muerto, presentando un tiempo de retención independiente del pH utilizado (Le et al., 1994; van Elteren y Tejkevec, 1997). En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestran los cromatogramas típicos obtenidos para las dos especies orgánicas.

La arsenobetaina representó la especie de As mayoritaria en *H. trunculus*. El porcentaje de arsenobetaina respecto al sumatorio de todas las especies detectadas en cada muestra representó el $98.3 \pm 0.7 \%$ y el de sulfonato-ribosa el $1.52 \pm 0.68 \%$.

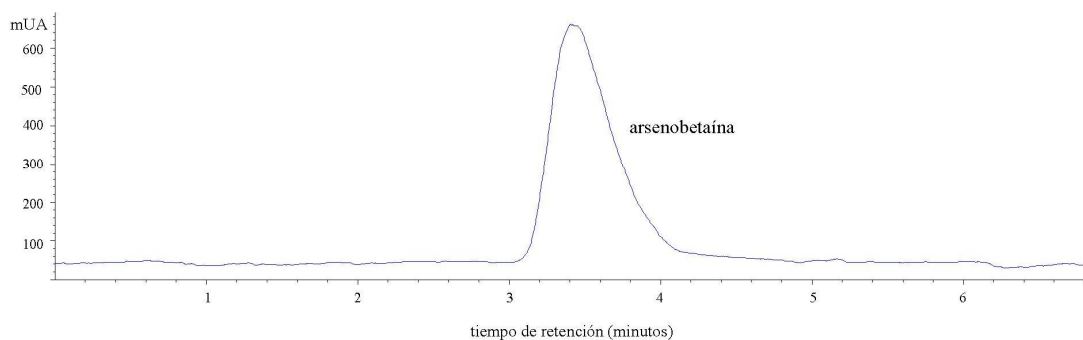


Figura 5.7. Cromatograma de una muestra de *Hexaplex trunculus* obtenido mediante HPLC de termooxidación HG-AFS. Se observa un pico a los 3.5 minutos aproximadamente que corresponde a la arsenobetaina.

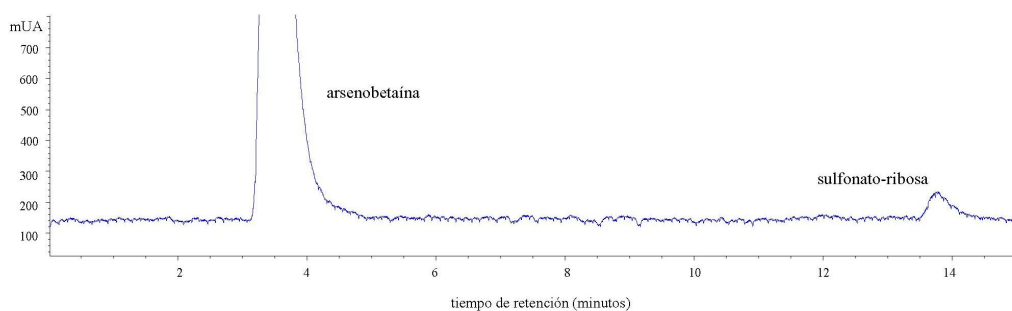


Figura 5.8. Cromatograma de una muestra de *Hexaplex trunculus* obtenido mediante HPLC de termooxidación HG-AFS. Se observa un pico aproximadamente a los 13.5 minutos que corresponde al azúcar sulfonato-ribosa. Aproximadamente a los 3.5 minutos se observa la señal de la arsenobetaina, saturada debido a la pequeña dilución realizada para poder detectar el arsenozúcar.

5.4. DISCUSIÓN

5.4.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS SEDIMENTOS

La predominancia de partículas gruesas en las muestras estuvo en concordancia con la textura arenosa de estos sedimentos (Calvín-Calvo, 1999). Sin embargo, en las parcelas más al sudeste se observó una tendencia en el incremento de partículas finas (7.90 ± 1.03 % finos), en concordancia con Marín-Guirao et al. (2005b), que encontró mayor contenido en partículas tamaño limo-arcilla en sedimentos sumergidos cerca de la desembocadura de la Rambla del Beal debido al aporte de sedimentos finos procedentes de la zona minera a través de este cauce.

Variaciones locales en la composición granulométrica de los sedimentos, tales como las presentes en las parcelas 2, 5 y 10, pueden ser una consecuencia de cambios inducidos por actividades humanas, que incluyen el dragado y deposición de arena para crear nuevas playas en zonas residenciales del Mar Menor (Pérez-Ruzafa et al., 1991; Calvín-Calvo, 1999). El contenido en carbonato cálcico no estuvo correlacionado con ninguna otra variable ($p > 0.05$) (Tabla 5.5); por otro lado, la abundancia de este componente no es sorprendente debido a la naturaleza oolítica de estas arenas y a la gran cantidad de piezas de conchas de moluscos que aparecen en ellas.

Como otros autores han indicado previamente en el Mar Menor (Pérez-Ruzafa et al., 1991; Marín-Guirao et al., 2005a), se encontró una correlación positiva significativa entre el porcentaje de partículas finas del sedimento y su contenido en materia orgánica ($r = 0.479$, $p < 0.05$; Tabla 5.5). Las parcelas con mayor porcentaje de finos fueron aquéllas con un valor de LOI más alto, lo que puede atribuirse a la formación de complejos organo-minerales.

Tabla 5.5. Matriz de correlaciones no paramétricas de Spearman entre las características fisicoquímicas de los sedimentos (finos = limo + arcilla; MO = materia orgánica). Nivel de significación: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; $n = 16$.

	finos	MO	CaCO₃	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
finos	1								
MO	0.479*	1							
CaCO₃	0.153	0.150	1						
As	0.335	0.562*	- 0.177	1					
Cd	0.212	0.508*	- 0.076	0.821**	1				
Cu	0.591**	0.362	0.144	0.450*	0.560*	1			
Mn	0.191	0.719**	-0.059	0.621**	0.683**	0.332	1		
Pb	0.277	0.621**	0.106	0.809**	0.858**	0.579*	0.612**	1	
Zn	0.109	0.527*	-0.118	0.850**	0.930**	0.394	0.715**	0.877**	1

Las concentraciones de todos los elementos analizados estuvieron correlacionadas entre sí ($p < 0.05$), excepto Cu-Mn y Cu-Zn (Tabla 5.5), lo que puede indicar un origen común para todos ellos. Además, los niveles se incrementaron drásticamente en las parcelas influenciadas por la desembocadura de la Rambla del Beal, en concordancia con el transporte de residuos mineros por este cauce (Álvarez-Rogel et al., 2004). Los resultados fueron similares a los obtenidos por otros investigadores (Simonneau, 1973; De Leon et al., 1982; Auernheimer et al., 1984, 1996; Rodríguez-Puente et al., 2001; Marín-Guirao et al., 2005a, 2005b; Salas et al., 2005), poniendo de manifiesto la persistencia de la contaminación metálica en esta zona

durante los últimos 35 años. Farag et al. (1998) encontró niveles similares de metales pesados en el río *Coeur d'Alene* (CDA) en Idaho (USA), también contaminado por residuos mineros. No obstante, los niveles de elementos tóxicos en la cuenca sur del Mar Menor son superiores a los encontrados por otros investigadores en otras zonas costeras contaminadas (Cheggour et al., 2001; Mauri et al., 2004; Yusof et al., 2004). De acuerdo a la clasificación propuesta por Long et al. (1995), los sedimentos entre la desembocadura de la Rambla del Albujón y el pueblo de los Urrutias (parcelas 1 a 9) pueden considerarse moderadamente contaminados para As y Pb, y con escasa o nula contaminación para Cd, Cu y Zn. Sin embargo, cerca de la desembocadura de la Rambla del Beal (parcelas 10 a 16) la contaminación fue alta para As, Pb y Zn, moderada para Cd y de moderada a baja para Cu (Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Nivel de contaminación de las parcelas de muestreo en función de la clasificación propuesta por Long et al. (1995). Contaminación baja o nula (B); contaminación moderada (M); contaminación alta (A).

Parcela	Elemento				
	As	Cd	Cu	Pb	Zn
1	A	B	B	M	B
2	M	B	B	M	B
3	M	M	B	M	B
4	M	B	B	M	B
5	M	B	B	M	B
6	M	B	B	B	B
7	M	B	B	B	B
8	M	B	B	B	B
9	M	B	B	M	B
10	A	M	B	A	A
11	M	M	B	A	A
12	A	M	B	A	A
13	A	M	M	A	A
14	A	M	M	A	A
15	A	M	B	A	A
16	A	M	B	A	A

Debido a que el contenido en materia orgánica estuvo correlacionado con los niveles de metales pesados y As y con el porcentaje de finos, era de esperar una relación entre la textura y los niveles de metales. Sin embargo, ni los porcentajes de arena ni los de limo + arcilla en el sedimento estuvieron correlacionados con el contenido de elementos tóxicos. Si se analizan los datos más detalladamente (Figura 5.3) se observa que el mayor porcentaje de finos en las parcelas 2, 5 y 10 no se acompañó por un apreciable aumento en el contenido de materia orgánica, especialmente en la parcela 2. A su vez, las zonas más contaminadas (parcelas 13 a 16), con un mayor porcentaje de

finos en relación al resto de parcelas, presentaron los niveles máximos de materia orgánica. Por tanto, la correlación positiva significativa entre los elementos metálicos y la materia orgánica podría explicarse como consecuencia de una mayor productividad biológica en los lugares contaminados, lo que puede deberse al crecimiento de densos tapetes de la fanerógama marina *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson en esas zonas (Marín-Guirao et al., 2005a, Marín-Guirao, 2007). Estos autores encontraron un incremento significativo en la biomasa de las hojas y de la superficie fotosintética de la planta, con el consiguiente incremento de la productividad, junto a la desembocadura de la Rambla del Beal, en comparación con las productividades en zonas no contaminadas del Mar Menor. La mayor velocidad de crecimiento de las comunidades biológicas que viven en zonas contaminadas es un fenómeno común en la Naturaleza, ya que, debido al escaso número de especies capaces de tolerar las condiciones más estresantes, la competición es menor y se facilita el acceso a los recursos por parte de las especies adaptadas (Margalef, 1991). El mayor tamaño de los ejemplares de *Hexaplex trunculus* recolectados en las zonas más contaminadas y la dificultad del muestreo de bivalvos en estas parcelas podría tener una explicación en este fenómeno.

5.4.2. CONTENIDOS TOTALES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN MOLUSCOS Y SU RELACIÓN CON EL CONTENIDO EN LOS SEDIMENTOS

Debido a que no fue posible encontrar almejas en las parcelas más contaminadas, sólo pudo compararse el contenido de metales pesados y As de los sedimentos con el que poseía *Hexaplex trunculus*. La variabilidad en el contenido de metales pesados y As en las dos especies de moluscos fue generalmente más grande en las parcelas donde el contenido de metales en sus tejidos blandos fue mayor. Un comportamiento similar ha sido observado en otros estudios con otras especies de moluscos (Lobel et al., 1982; Lobel y Wright, 1982; Langston y Spence, 1995; Taylor y Maher, 2003). Además, los niveles de acumulación fueron mayores en el gasterópodo que en los bivalvos, como habitualmente viene mencionado en la literatura (Nicolaidou y Nott, 1989).

Las correlaciones de Spearman indicaron una relación positiva significativa ($r > 0.653$, $p < 0.01$) entre los respectivos niveles de metales en la caracola y en el sedimento, excepto para Cu ($r = 0.402$, $p > 0.05$) (Tabla 5.7). De hecho, se encontraron

concentraciones de Cu relativamente elevadas en la caracola en parcelas donde las concentraciones de Cu en el sedimento eran muy bajas. Este comportamiento puede estar relacionado con la capacidad de esta especie para acumular grandes cantidades de Cu (Catsiki y Arnoux, 1987) debido a la formación de gránulos acumuladores amorfos conteniendo Cu y S en las células intersticiales (Nott y Nicolaidou, 1989), o también puede explicarse por requerimientos fisiológicos de la especie pues su pigmento respiratorio es hemocianina, el cual contiene Cu (Ghiretti, 1966).

Los niveles de Cu en las muestras de *H. trunculus* del Mar Menor fueron menores que los encontrados por Catsiki y Arnoux (1987) en el lago Étang de Berre (Francia), por Rodríguez-Puente et al. (2001) en la costa nordeste del Mar Menor, y por Roméo et al. (2006) en el lago Bizerta (Túnez); todas ellas zonas contaminadas por metales pesados. Los menores niveles de Cu en las muestras del Mar Menor pueden deberse a un mecanismo fisiológico por el cual la exposición a altas concentraciones de Zn, tales como las encontradas en los sedimentos marinos correspondientes al saladar de Lo Poyo, puede provocar un desplazamiento del Cu por competición con los ligandos celulares (Viarengo, 1989; Kaland et al., 1993); lo que explicaría además que los niveles de Cu en la caracola no aumenten cuando las cantidades de este metal en el sedimento se incrementan, pues este fenómeno ocurre justamente en esas últimas parcelas donde las concentraciones de Zn son mayores. Por otro lado, el test de Kruskal-Wallis aplicado a los niveles de Cu en *H. trunculus* mostró la ausencia de diferencias significativas entre parcelas ($p < 0.01$), lo que se podría explicar en parte por la existencia de un mecanismo interno de regulación de los niveles de Cu en *H. trunculus*; y esta última explicación es posible ya que los niveles del metal en el sedimento son lo suficientemente bajos como para permitir el funcionamiento del mecanismo interno de regulación (Bryan et al., 1983). De hecho, como se ha comentado anteriormente, en moluscos gasterópodos el pigmento respiratorio es hemocianina, el cual presenta Cu en su estructura (Ghiretti, 1966), lo que pone de manifiesto los requerimientos fisiológicos de este metal esencial en esta clase de moluscos.

Por tanto, los niveles de Cu en el gasterópodo marino pueden explicarse por competencia con Zn en las parcelas más contaminadas juntamente con la existencia de un mecanismo regulador de los niveles de este metal esencial. Sin embargo, como Phillips y Rainbow (1993) apuntan, los organismos acuáticos que son acumuladores

netos de metales difícilmente pueden regular los niveles de dichos elementos, acumulándolos en formas no tóxicas, como por ejemplo gránulos intracelulares. En el otro extremo se encuentran las especies netamente reguladoras, que presentan una escasa acumulación de metales esenciales (como el Zn y el Cu). *Hexaplex trunculus*, de acuerdo al esquema propuesto por los autores citados, se encontraría más cerca de los acumuladores netos (para el caso del Cu), luego un posible mecanismo parcial de regulación de este metal es poco probable, aunque no descartable teniendo en cuenta que su pigmento respiratorio es hemocianina.

Tabla 5.7. Matriz de correlaciones no paramétricas de Spearman entre los niveles de cada elemento en sedimento (sed.) y en caracola (*Hex.*). El resto de correlaciones no se muestran. Nivel de significación: ** $p < 0.01$; $n = 16$.

	As <i>Hex.</i>	Cd <i>Hex.</i>	Cu <i>Hex.</i>	Mn <i>Hex.</i>	Pb <i>Hex.</i>	Zn <i>Hex.</i>
As sed.	0.682**					
Cd sed.	-	0.653**				
Cu sed.	-	-	0.402			
Mn sed.	-	-	-	0.800**		
Pb sed.	-	-	-	-	0.742**	
Zn sed.	-	-	-	-	-	0.732**

La existencia de mecanismos para regular la concentración de elementos biológicamente esenciales, tales como el Cu y el Zn, en moluscos marinos y para un rango limitado de concentraciones en el Medio Ambiente, ha sido ampliamente descrito (Wilson, 1982; Bryan et al., 1983; Amiard-Triquet et al., 1986; Phillips, 1995; Rainbow, 1995; Soto et al., 1997). Nuestros resultados muestran que los tejidos blandos de ejemplares de *H. trunculus* recolectados en las parcelas donde los niveles de Zn en el sedimento eran de alrededor de 7000 mg kg^{-1} p.s. (parcelas 13, 14 y 15), no presentaron un contenido de Zn significativamente mayor que los ejemplares recolectados en zonas donde los niveles de Zn en el sedimento eran de alrededor de 1000 mg kg^{-1} p.s. (parcelas 10, 11, 12 y 16). Este comportamiento puede observarse claramente en la Figura 5.9a, donde se muestra la regresión lineal entre los niveles de Zn en sedimento y en caracola. En las especies carnívoras, como *H. trunculus*, las enzimas proteolíticas poseen Zn, sin embargo, con unas concentraciones tan elevadas de este metal en el sedimento sería difícil que la caracola presentase un mecanismo interno de regulación. Por tanto, podría ocurrir que niveles de alrededor de 3000 mg kg^{-1} p.s. fueran los máximos que pudo acumular esta especie antes de llegar a concentraciones letales para ella, lo que explicaría por qué las cantidades de Zn en la caracola no siguieron

incrementándose con el aumento de los niveles de este metal en el sedimento de las parcelas 13, 14 y 15. De modo que más que a una regresión lineal (no significativa para este metal, $p = 0.064$), los resultados obtenidos se ajustarían a una regresión exponencial (significativa, $p = 0.001$) (Figura 5.9b), donde la asíntota vertical representaría ese límite de acumulación de Zn en la caracola. Daskalakis (2000) indica que en algunos casos y para algunos metales la acumulación puede seguir una curva potencial del tipo $Y = aX^b$, lo que refleja que no siempre la acumulación de metales en los organismos marinos es lineal conforme aumenta la concentración de esos elementos en el medio, sino que cada vez es menor o que se llega a un nivel tóxico, como puede haber sucedido en este caso.

En cuanto a los elementos no esenciales (As, Cd y Pb), las correlaciones realizadas fueron positivas significativas, lo que indica que las concentraciones de As, Pb y Cd en los tejidos blandos de la caracola se incrementaron en los sedimentos más contaminados. Este comportamiento puede atribuirse a la ausencia de un mecanismo regulador para estos elementos (Abbe y Sanders, 1990; Ahsanullah y Williams, 1991; Wagner y Boman, 2004).

Las concentraciones de As y Zn en *H. trunculus* estuvieron en un rango similar al encontrado por Rodríguez-Puente et al. (2001) para esta misma especie en tres estaciones de muestreo de la costa nordeste del Mar Menor que presentaban en mayor o menor grado contaminación metálica. En un estudio más reciente, Marín-Guirao (2007) encontró niveles similares de Zn (alrededor de 2500 mg kg^{-1} p.s.) para *H. trunculus* en una estación de muestreo localizada justo en la desembocadura de la Rambla del Beal. En estas parcelas (10 a 16) los niveles de Zn en la caracola fueron 4 o 5 veces superiores a los encontrados para esa especie en los trabajos de Catsiki y Arnoux (1987) y Roméo et al. (2006), también en zonas contaminadas por metales pesados, aunque en las parcelas 1 a 9 los niveles fueron similares. En cuanto al Pb, los valores encontrados en este trabajo en las parcelas más contaminadas superaron ampliamente los citados por Catsiki y Arnoux (1987) y Rodríguez-Puente et al. (2001). En esas mismas parcelas, las concentraciones de Cd superan las determinadas en los trabajos de Catsiki y Arnoux (1987) y Roméo et al. (2006).

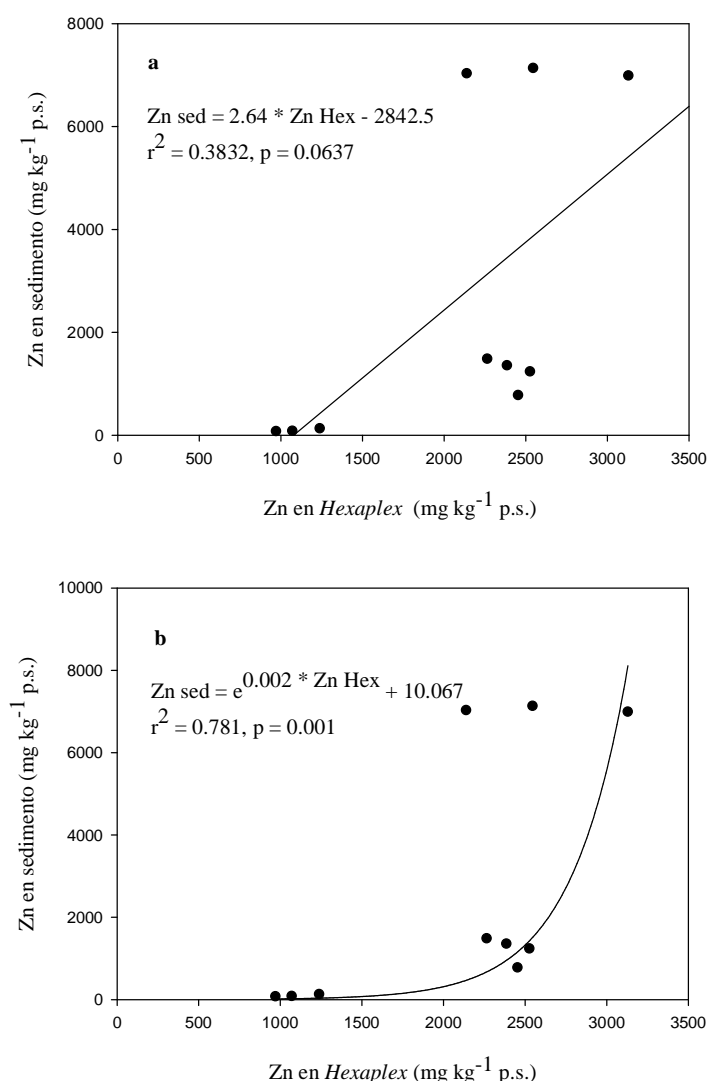


Figura 5.9. Regresión lineal (a) y exponencial (b) entre los niveles de Zn en *Hexaplex trunculus* (Hex) y en sedimento (sed). Obsérvese como la regresión lineal no es significativa, pero sí la exponencial.

Los niveles de Mn encontrados en la caracola no fueron elevados, lo que concuerda con los resultados obtenidos por Nicolaidou y Nott (1990) con esta misma especie en una zona de la costa mediterránea griega que presenta contaminación metálica.

Aunque Roméo et al. (2006) indicaron que *H. trunculus* sería poco útil en estudios de biomonitorización, debido a la gran variabilidad que presenta en los niveles de metales y a que, como se comentará posteriormente, no refleja directamente la contaminación del Medio Ambiente por operar un mecanismo de biodilución de los elementos tóxicos, los resultados presentados en esta Tesis sugieren la idea de que este

caracol marino puede utilizarse para biomonitorizar las concentraciones de As, Cd, Mn, Pb y Zn en el Mar Menor; no así en el caso del Cu, por los motivos anteriormente mencionados (mecanismo interno de regulación y competencia con Zn). Las regresiones lineales entre las concentraciones de As, Cd, Mn y Pb en sedimento y en *Hexaplex* fueron significativas (Figura 5.10), con pendientes que sugirieron la relación entre la concentración de cada elemento en el sedimento y su biodisponibilidad. Así, las pendientes para As y Cd fueron aproximadamente 1 (1.08 y 0.72 respectivamente) lo que indica que su acumulación aumentó proporcionalmente con el incremento de sus niveles en el sedimento. Sin embargo, para Mn y Pb se obtuvieron pendientes mayores de 1, principalmente en el primero (459.64), aunque también para el segundo (17.40), indicando por tanto que los niveles de estos dos metales en la caracola aumentaron desproporcionalmente con el grado de enriquecimiento en los sedimentos.

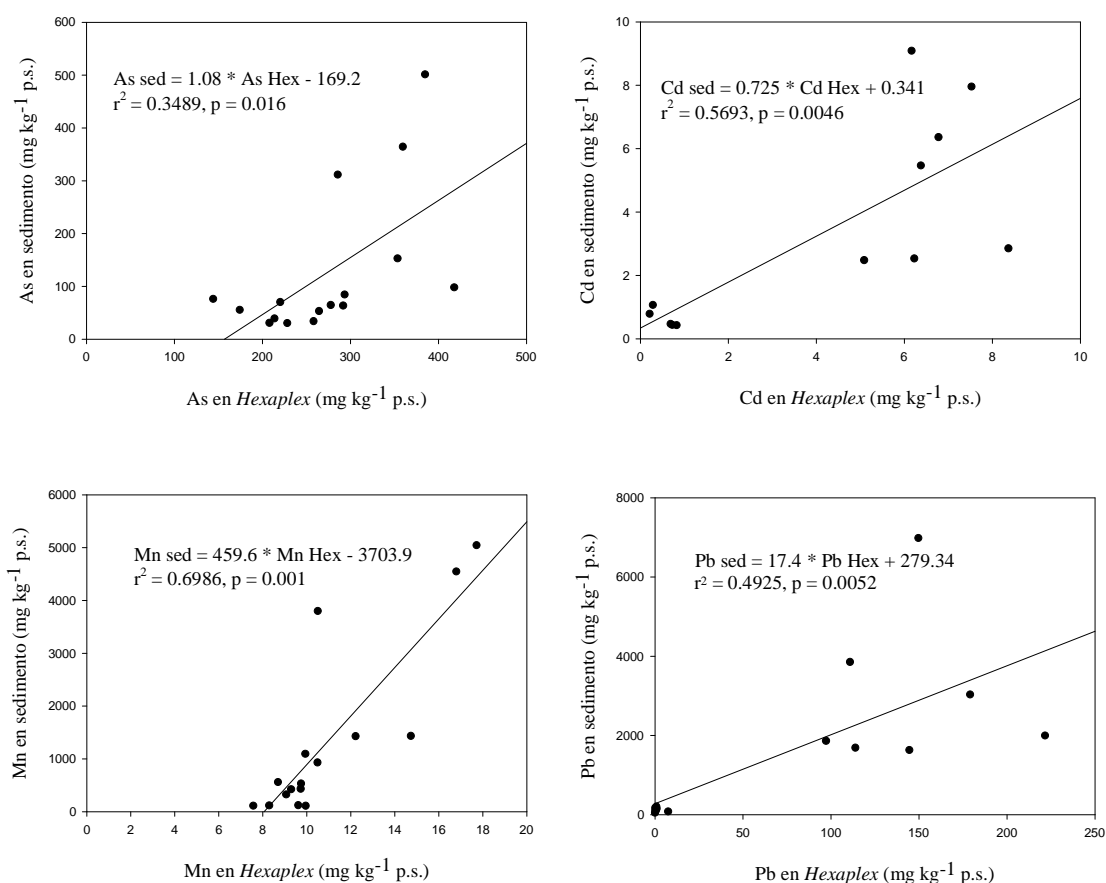


Figura 5.10. Regresiones lineales entre los niveles de As, Cd, Mn y Pb en *Hexaplex trunculus* (Hex) y en sedimento (sed).

Hexaplex trunculus satisface todos los requerimientos para usarse como un organismo biomonitorizador: es una especie sedentaria; abundante y representativa

del Mar Menor; resistente y tolerante a altas concentraciones de metales pesados, As y salinidad (Anderson, 1958); fácil de identificar y recolectar; sus dimensiones son apropiadas y acumula los elementos tóxicos a un nivel adecuado (Phillips, 1990; Conti y Cecchetti, 2003; Taylor y Maher, 2003; Orescanin et al., 2006; Zhou et al., 2008). Sin embargo, para usar esta especie para tal fin, factores que pueden influir en la concentración de metales en los organismos, tales como la edad, tamaño y peso de los ejemplares, deberían ser tan homogéneos como fuese posible para poder interpretar correctamente los resultados obtenidos (Cubbada et al., 2001; Conti et al., 2003; Roméo et al., 2006).

La ausencia de datos de la especie de almeja en las zonas más contaminadas concuerda con los resultados obtenidos por Marín-Guirao et al. (2005a, también en el Mar Menor) y por Morillo et al. (2005) en zonas contaminadas por residuos mineros en el estuario de Huelva (Andalucía, sudoeste de España). Este último autor indicó que los bivalvos no sobreviven en condiciones extremas, por ejemplo en zonas muy contaminadas (Paulson et al., 2003); por tanto en esas condiciones los bivalvos no pueden usarse en programas de biomonitorización. No obstante, en virtud de su ausencia en las zonas más contaminadas y de acuerdo a la clasificación propuesta por Martin y Coughtrey (1982), ya explicada en la introducción de este capítulo, *T. decussatus* parece que podría usarse como una especie bioindicadora de contaminación metálica en el Mar Menor, aunque con algunas precauciones, ya que otros factores que no fueron estudiados, tales como la depredación causada por *H. trunculus* y/u otros requerimientos fisiológicos y de alimentación, podrían causar esta ausencia. Por tanto, no puede afirmarse con total rotundidad que esta especie de bivalvo sea un organismo bioindicador por contaminación metálica en el Mar Menor. *H. trunculus* sería una especie más resistente, aunque en este caso sí que se observó un cambio evidente en la coloración de la concha del gasterópodo hacia colores verdosos en las parcelas más contaminadas, lo que podría deberse a una alteración fisiológica ante el estrés provocado por la presencia de altas concentraciones de elementos tóxicos (Sokolowski et al., 2002). Han et al. (1998) ya observaron un color verdoso en una especie de ostra (*Crassostrea gigas*) en determinadas zonas de la costa de Taiwán como resultado de su alto contenido en cobre y cinc, siendo una evidencia indirecta de riesgos para la salud humana. Como se comentó anteriormente, en las parcelas influenciadas por la Rambla del Beal los niveles de As, Pb y Zn superaron los límites establecidos por Long et al.

(1995); estos límites indican valores de metales pesados y As en los sedimentos a partir de los cuales la probabilidad de efectos tóxicos para la fauna bentónica es muy elevada, lo que podría ser, como ya se ha indicado, la causa más probable de la ausencia de *Tapes decussatus* en las últimas parcelas. Marín-Guirao et al. (2005a) ya pusieron de manifiesto el pobre nivel de calidad ecológica (reflejado por el índice EcoQ) de la cuenca sur del Mar Menor. El concepto de EcoQ se basa en el estatus de, entre otros factores, la composición y abundancia de la fauna bentónica invertebrada.

El bivalvo acumuló los elementos metálicos en menor grado que *H. trunculus*, con las excepciones del Pb y Mn, como ya se comentó en el apartado de resultados. De hecho, los moluscos gasterópodos tienden a concentrar los metales en mayor grado que los bivalvos (Nicolaidou y Nott, 1989). Los niveles en *T. decussatus* estuvieron en el rango de los obtenidos por otros autores en otras zonas costeras con esta u otras especies de almeja (El-Shenawy, 2004; Baudrimont et al., 2005). En esta especie los niveles de Zn fueron superiores a los de Cu, como comúnmente es descrito para bivalvos (Szefer et al., 1997; Wong et al., 2000).

Los macroinvertebrados bentónicos ocupan varios nichos y grupos funcionales de alimentación (Merritt y Cummins, 1978), en los que la forma de obtener la comida puede determinar la dosis de metal recibida (Smock, 1983; Timmermans et al., 1989; Kiffney y Clements, 1993). Sin embargo, factores fisiológicos propios de cada especie y sus estrategias de acumulación pueden influir tanto o más en los niveles de metales alcanzados por el organismo (Nott y Nicolaidou, 1989). Así, pueden encontrarse en una misma zona diferentes especies de moluscos marinos con concentraciones de metales muy distintas.

Tapes decussatus es un organismo filtrador (suspensívoro) que se alimenta del plancton filtrando el agua de mar ingerida por su sifón. Luego, en principio, su carga de metales la obtiene a través de la comida, de los metales disueltos en el agua y los asociados a las partículas en suspensión, concentrándolos enormemente (Phillips, 1977; Huang et al., 2005). Sin embargo, aunque el agua de mar no fue analizada, estudios llevados a cabo durante los últimos 25 años han puesto de manifiesto que los niveles de metales solubles en el Mar Menor son muy bajos debido al pH básico y a la alta salinidad (Auernheimer et al., 1984, 1996; Lloret et al., 2005; Salas et al., 2005; Velasco

et al., 2005; Marín-Guirao, 2007). No obstante, el último autor citado puntualiza que durante los periodos de lluvias torrenciales las concentraciones de metales disueltos en las áreas de la laguna influenciadas por las ramblas del Beal y de Ponce superan los niveles de calidad y las concentraciones naturales de referencia (Manfra y Accornero, 2005; Cole et al., 1999), volviéndose estas aguas tóxicas y perjudiciales para la salud del ecosistema; fenómeno que desaparece a los pocos días. Así, en el Mar Menor, *T. decussatus* probablemente absorbe los metales pesados y el As asociados únicamente a las partículas en suspensión o los presentes en su alimento, ya que en el agua los niveles son de forma general muy bajos salvo en ocasiones muy puntuales. En este momento es importante resaltar, como ya se indicó en el Capítulo 2, que en el Mar Menor la cantidad de sólidos en suspensión en las aguas superficiales sometidas a la acción de las olas sobre fondos arenosos o fangosos es muy elevada (Pérez-Ruzafa et al., 2005), por lo que seguramente a través de esta vía la especie de almeja adquiera un porcentaje elevado de su carga de elementos tóxicos.

Sin embargo, se cree que *H. trunculus* es un organismo oportunista, exhibiendo comportamiento tanto carnívoro como carroñero (Zavodnik y Simunovic, 1997). De hecho, y como ya se comentó anteriormente, este gasterópodo es un predador de *Tapes decussatus* y otros moluscos marinos (Peharda y Morton, 2006). En el presente estudio los niveles de los elementos analizados (excepto el Mn y Pb) fueron mayores en la caracola que en el bivalvo, por lo que podría suponerse que, al menos en estos dos peldaños de la cadena trófica, existe una biomagnificación de estos elementos. Sin embargo, Marín-Guirao (2007) demostró, basándose en estudios con isótopos de nitrógeno, la biodilución de Cd, Pb y Zn en las comunidades de invertebrados del Mar Menor. De hecho, si se profundiza en la bibliografía se observa que la ausencia de biomagnificación de metales pesados en las comunidades acuáticas parece ser un fenómeno bastante común (Young, 1977; Ireland y Wootton, 1977; Ward et al., 1986; USEPA, 2002). Además, en el estudio ya citado de Nicolaidou y Nott (1990) se pone de manifiesto que en *H. trunculus*, al menos para Mn, opera un mecanismo de biodilución; aunque esta situación no está tan clara para Cd, Cu y Zn. Por tanto, y aunque en nuestro trabajo los niveles de elementos tóxicos son de forma general mayores en la caracola que en la almeja, no puede afirmarse que opere un mecanismo de biomagnificación. Para determinar con mayor precisión la existencia o no de dicho mecanismo, habría que controlar otros factores como puede ser la presencia de partículas contaminantes en el

tracto digestivo del bivalvo sin depurar. El-Shenawy (2004) ya demostró que en *Tapes decussatus* provocar la depuración del tracto digestivo implicaba una disminución de las concentraciones de metales que presentaba esta especie, lo que supondría por tanto una infravaloración de la carga real de elementos contaminantes que ingiere *H. trunculus* al depredar al bivalvo (Frag et al., 1998).

5.4.3. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS PARA LOS HUMANOS POR CONSUMO DE MOLUSCOS

Para valorar en qué grado los moluscos estudiados en esta zona del Mar Menor estaban contaminados por metales pesados y As, los niveles en estas especies fueron comparadas con estándares específicos. Éstos fueron: la legislación europea que incluye a los moluscos bivalvos (European Communities, 2001; European Communities, 2002) y los estándares internacionales en moluscos y marisco recopilados por la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) de las Naciones Unidas (Wagner y Boman, 2004), ambas expresadas en peso fresco (p.f.) (Tabla 5.8). Por tanto, para comparar con los niveles presentes en la legislación, los datos de acumulación en moluscos tuvieron que ser transformados a peso fresco utilizando los valores de humedad calculados previamente para cada especie y para cada parcela. En los tejidos blandos de *Hexaplex trunculus* el contenido medio de agua fue de alrededor del 75 % y en *Tapes decussatus* del 85 %.

Tabla 5.8. Límites máximos de metales pesados y As usados para valorar el grado de contaminación de *H. trunculus* y *T. decussatus*.

Elemento	Límites recopilados por la FAO para moluscos/marisco (mg kg ⁻¹ p.f.) (Wagner y Boman, 2004)	Límites de la Comunidad Europea para bivalvos (mg kg ⁻¹ p.f.) (European Communities, 2001, 2002)
As	0.1 - 5	
Cd	2	1.0
Cu	10 - 30	
Pb	1 - 6	1.5
Zn	40 - 100	

La legislación europea establece la concentración máxima permisible para Pb (1.5 mg kg⁻¹ p.f.) y para Cd (1.0 mg kg⁻¹ p.f.) en bivalvos. Respecto al Cd, los niveles en las muestras de bivalvo estuvieron siempre por debajo de la concentración máxima permisible (de hecho, y como se ha comentado en apartados anteriores, no se detectó

este elemento); mientras que para el Pb solamente la muestra de *T. decussatus* localizada en la parcela 5, con un valor de $2.23 \pm 0.78 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$, sobrepasó el límite permitido.

Los estándares recopilados por la FAO se usaron para As, Cu y Zn en *T. decussatus*, y para As, Cd, Cu, Pb y Zn en *H. trunculus* (Figura 5.11). Las concentraciones de Cu en los tejidos blandos de las dos especies estuvieron siempre por debajo de los diferentes estándares recopilados por la FAO, excepto en la parcela 14 para *H. trunculus*, con un valor de $11.88 \pm 6.35 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$, que fue levemente superior al límite más bajo ($10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$).

En cuanto al Zn, en todas las parcelas la concentración de este metal en el bivalvo estuvo por debajo de los estándares. Sin embargo, los niveles en el gasterópodo sobrepasaron ampliamente el límite superior de $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ en todos los casos, alcanzando un máximo de $707 \pm 13 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ en la parcela 15.

Las concentraciones de Pb en los ejemplares de *H. trunculus* recolectados en las parcelas 10 a 16 sobrepasaron ampliamente el límite más alto de $6 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ admisible por la FAO, aunque en el resto de estaciones de muestreo los niveles estuvieron por debajo de dicho límite. El umbral de Cd establecido por la FAO ($2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$) no se sobrepasó en ninguna parcela para la caracola.

En cuanto al As, en todas las parcelas los niveles para almeja y caracola estuvieron por encima del límite más alto recopilado por la FAO ($5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$), esta última especie superándolo ampliamente, llegando a $97 \pm 61 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ en la parcela 12.

Sin embargo, aunque las concentraciones totales de As superaron los diferentes límites recopilados por la FAO, debe tenerse en cuenta que, como se cita ampliamente en la literatura, hasta el 90 % del As en animales marinos puede encontrarse en forma de arsenobetaína (Goessler et al., 1997; Francesconi et al., 1998; Prohaska y Stingeder, 2005; Borak y Hosgood, 2007), especie orgánica de toxicidad prácticamente nula (Ochsenkühn-Petropulu et al., 1997). De hecho, porcentajes de arsenobetaína de hasta el 95% han sido encontrados en *H. trunculus* (Ochsenkühn-Petropulu et al., 1997) y en

otros gasterópodos carnívoros (Francesconi et al., 1998). En el presente trabajo los porcentajes de arsenobetaína fueron del $98.3 \pm 0.7 \%$, como se comentó en el apartado de resultados.

Las formas realmente tóxicas de As son las especies inorgánicas. Así, para obtener unas conclusiones más realistas deberían compararse los niveles de As inorgánico en *H. trunculus* con legislaciones que establezcan los límites para esas especies de As. En este caso se ha utilizado la legislación china (FAO, 2006), que establece un límite de As inorgánico en marisco de $500 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$ En la Figura 5.12 se representan los niveles (en $\text{ng g}^{-1} \text{ p.f.}$) de As inorgánico en caracola; como puede observarse, en ningún caso se sobrepasó el límite establecido, siendo el valor más elevado el de la parcela 11 con $248 \pm 24 \text{ ng As inorgánico g}^{-1} \text{ p.f.}$

A pesar de que un análisis inicial de los resultados parece indicar un escenario muy preocupante o de alto riesgo para la salud humana por el elevado grado de acumulación de metales pesados y As, se debe tener en cuenta que tales estándares se refieren a contenidos totales y no a la fracción que potencialmente se encuentra biodisponible para los humanos (Bragigand et al., 2004; Amiard et al., 2008). Hasta hace unos pocos años, solamente los metales presentes en la fracción soluble (proteínas y citosol) de los tejidos blandos de los moluscos se consideraban biodisponibles para el consumidor. Sin embargo, algunos autores han estudiado la biodisponibilidad de los metales presentes en las fracciones insolubles de los tejidos blandos de los moluscos (Reinfelder y Fisher, 1994; Wallace et al., 1998; Wallace y Luoma, 2003; Bragigand et al., 2004). Todos estos autores han constatado que también en la fracción insoluble (gránulos, etc.) existe un porcentaje de metales que está biodisponible. De modo que si se determina el contenido total de metales se sobreestimarían las cantidades potencialmente biodisponibles, por el contrario, si sólo se consideran los metales presentes en las fracciones solubles, se infravalorarían estas cantidades. La necesidad de una evaluación más precisa de los riesgos de transferencia trófica de elementos tóxicos ha llevado a Wallace y Luoma (2003) a introducir el concepto de Metales Disponibles Tróficamente (TAM), que correspondería a la fracción de metales asociada a las metalotioneínas, enzimas y organelas. Por tanto, para poder tener una visión más real de los riesgos que comporta para la población el consumo del gasterópodo *H. trunculus*,

deberían realizarse estudios específicos donde se determinasen tales fracciones (biodisponible y TAM).

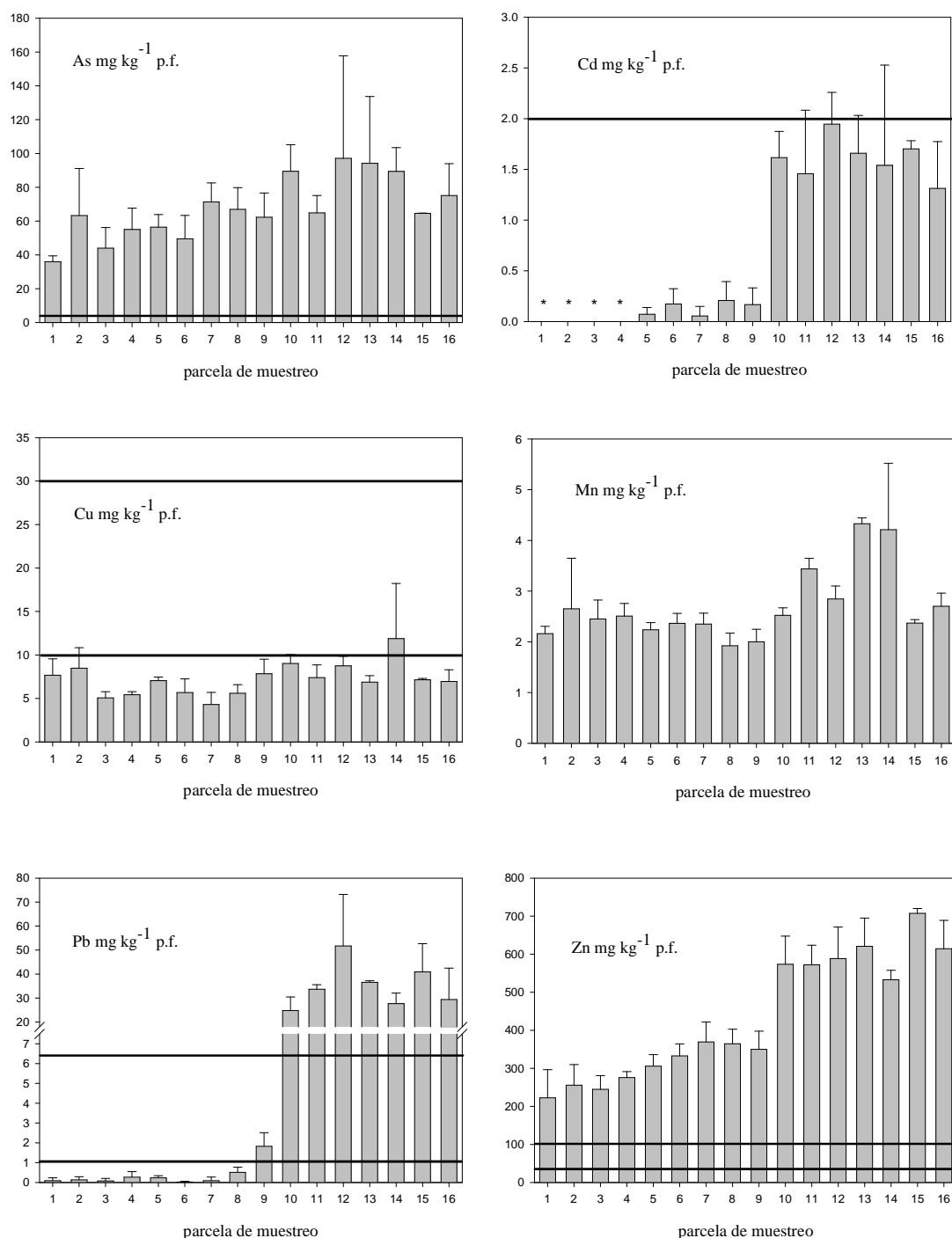


Figura 5.11. Contenido total de metales pesados y As en *Hexaplex trunculus* expresados en mg kg^{-1} peso fresco. Las líneas horizontales indican los límites legales usados (Wagner y Boman, 2004). Para el Mn no se encontraron límites ni nacionales ni internacionales. Las líneas sobre las barras indican la desviación estándar ($n=3$).

También se debería tener en cuenta para el establecimiento de límites legales el efecto del cocinado de moluscos (hervido en agua con sal, etc.) y su aliño (vinagre, limón, etc.) sobre la bioaccesibilidad de los metales (Amiard et al., 2008). Estos autores encontraron que el cocinado con agua salada hirviendo disminuía la bioaccesibilidad del Cd, Cu, Pb y Zn en un gasterópodo (*Buccinum undatum*), aunque no la de Ag. Asimismo, observaron que el aliño también podía provocar esta disminución, aunque ese efecto dependía de la especie, del metal en particular y del tipo de aliño.

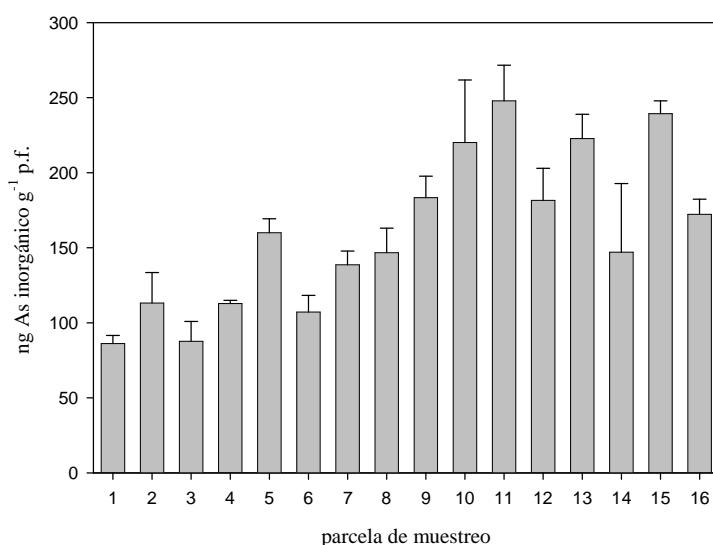


Figura 5.12. Contenido de As inorgánico en *Hexaplex trunculus* en las 16 parcelas de muestreo del Mar Menor (en mg kg⁻¹ p. f.). Las líneas sobre la barra muestran la desviación estándar (n=3).

Para estimar el riesgo de toxicidad para la población debido al consumo de la caracola y del bivalvo, se comparó la dosis ingerida de cada metal (derivada del consumo de estos moluscos) con la ingesta máxima diaria tolerable provisional (IMDTP) para Cu y Zn, y con la ingesta semanal tolerable provisional (ISTP) para As, Cd y Pb; términos toxicológicos propuestos por la Comisión del Codex Alimentarius (Codex Alimentarius Commission, 2007) (Tabla 5.9). Para Cu y Zn, metales esenciales, la Comisión establece un intervalo, correspondiendo el extremo inferior al límite de esencialidad y el límite superior a la IMDTP.

En este trabajo, los cálculos correspondientes se realizaron tomando como referencia un peso corporal de 70 kg y determinando la dosis correspondiente de metales para un consumo de 10 ejemplares de caracola (alrededor de 32 g de peso de tejido fresco) y de 15 ejemplares de almeja (alrededor de 24 g de peso de tejido fresco).

Obviamente, las comparaciones no son categóricas ya que los cálculos fueron realizados teniendo en cuenta el contenido total de metales, no la fracción biodisponible.

Teniendo en cuenta la consideración anterior, puede afirmarse que los límites de ingesta se sobrepasaron únicamente en *H. trunculus*, y sólo para As (en todas las parcelas) y para Zn (en la parcela 15) (Tabla 5.9). Para Zn, el valor en la parcela 15 ($0.323 \text{ mg Zn kg peso corporal}^{-1} \text{ día}^{-1}$) sobrepasa el límite de esencialidad ($0.3 \text{ mg Zn kg peso corporal}^{-1} \text{ día}^{-1}$), pero en ningún caso la IMDTP. Para el As debe enfatizarse que la Comisión del Codex Alimentarius establece el límite toxicológico para la ingesta de las especies de As inorgánico, que son las realmente tóxicas, no para los contenidos de As total. Para este trabajo, el porcentaje de As inorgánico en *H. trunculus* ha sido muy bajo ($0.21 \pm 0.07 \%$), luego la ingesta real de As inorgánico es alrededor de 500 veces menor que el valor presentado en la Tabla 5.7, por tanto muy por debajo de la ISTP.

En cuanto al Mn, la Organización Mundial de la Salud todavía no ha podido establecer un rango de ingestas seguras para la población (WHO, 1996), ya que los bajos niveles de Mn en la dieta no han derivado en efectos marcados o claramente conclusivos en la salud de la población adulta, impidiendo la definición de un límite toxicológico (UK Food Standards Agency, 2002).

Tabla 5.9. Comparación entre la ISTP^a (para As, Cd y Pb) y la IMDTP^b (para Cu y Zn) propuestas por la Comisión del Codex Alimentarius (2007) y los datos obtenidos en este estudio; n = 47. (DE = desviación estándar; n.d. = no detectado).

Elemento	Término toxicológico	Valor	Datos de este trabajo transformados a términos toxicológicos					
			<i>Hexaplex trunculus</i>			<i>Tapes decussatus</i>		
			media ± DE	máximo	mínimo	media ± DE	máximo	mínimo
As	ISTP	0.015 ^c	0.031 ± 0.008	0.044	0.016	0.0026 ± 0.00065	0.0039	0.0019
Cd	ISTP	0.007	0.00034 ± 0.00036	0.00089	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	IMDTP	0.05-0.5	0.0033 ± 0.0008	0.0054	0.002	0.0001 ± 0.000067	0.00022	0.000017
Pb	ISTP	0.025	0.0071 ± 0.0085	0.024	0.00001	0.00019 ± 0.00026	0.0008	n.d.
Zn	IMDTP	0.3-1	0.198 ± 0.074	0.323	0.102	0.0044 ± 0.0008	0.0056	0.0035

a: Datos expresados en mg kg peso corporal⁻¹ semana⁻¹

b: Datos expresados en mg kg peso corporal⁻¹ día⁻¹

c: Valor para As inorgánico

5.5. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que, hasta la fecha, la contaminación por As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn detectada en los sedimentos sumergidos en la zona de influencia de la Rambla del Beal durante los últimos 35 años, continúa existiendo.

Hexaplex trunculus puede utilizarse para biomonitorizar la contaminación causada por As, Cd, Mn, Pb y Zn en los sedimentos sumergidos del Mar Menor. No así en el caso del Cu, pues sus niveles de acumulación son similares en zonas contaminadas y no contaminadas. Aunque la ausencia de *Tapes decussatus* en las zonas más afectadas puede considerarse una evidencia de contaminación metálica en los sedimentos, otros factores que no fueron estudiados, tales como la depredación causada por *H. trunculus* y/u otros requerimientos fisiológicos y de alimentación, podrían causar esta ausencia. Por tanto, no puede afirmarse en qué grado la ausencia de *T. decussatus* indica la presencia de una gran cantidad de estos elementos contaminantes.

Las concentraciones de As, Pb y Zn en *H. trunculus* estuvieron muy por encima de los estándares internacionales recopilados por la FAO para moluscos y marisco. Debido a que la población de la zona normalmente consume esta especie, puede concluirse que podría existir un riesgo de toxicidad; aunque se debe tener en cuenta que los valores de los diferentes niveles toxicológicos propuestos por la Comisión del Codex Alimentarius no se sobrepasaron, por lo que el riesgo por consumo de este molusco marino es relativo. Además, los análisis de especiación en *H. trunculus* indicaron que el arsénico se encontraba mayoritariamente en formas orgánicas (prácticamente no tóxicas), mientras que los niveles de As inorgánico (las formas realmente tóxicas) fueron mucho menores, encontrándose por debajo de los límites establecidos como máximos, en este caso los de la legislación china para marisco. Los indicios encontrados en este trabajo recomiendan la realización de estudios específicos para evaluar más en detalle los riesgos de toxicidad y de transferencia de estos elementos tóxicos a niveles tróficos superiores.

5.5. CONCLUSIONS

The results show that, until today, the contamination by As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn detected in the submerged sediments in the area influenced by the mouth of Rambla del Beal during the last 35 years still continues to exist.

Hexaplex trunculus can be considered a good biomonitor of pollution by As, Mn, Pb, Cd, and Zn in the submerged sediments of the Mar Menor lagoon. Not in the case of Cu, because this species showed the same quantities in their tissues regardless the contents of this metal in the sediments. Although the absence of *Tapes decussatus* from the most polluted sites could be due to that this species is less resistant to pollution than the gastropod, other reasons that were not studied could also cause this absence (predation by *H. trunculus* and/or other physiological and food requirements). Therefore, it cannot be stated conclusively to which degree the lack of this species indicates a high content of those contaminants.

The concentrations of As, Pb, and Zn in *H. trunculus* surpassed the international standards compiled by FAO in molluscs and seafood. However, the comparison between the consume of a typical quantity of this mollusc and the thresholds of toxic elements intake proposed by the Codex Alimentarius Commission, showed that the risk of toxicity due to the intake of this marine mollusc is relative, since, though the levels reached by *H. trunculus* were very high, these concentrations were quite below those thresholds. Besides, the study of speciation showed that arsenic was mainly as organic compounds (forms practically non-toxic), while inorganic arsenic levels (the toxic forms) were low. The comparison of the levels of inorganic arsenic with the Chinese legislation, one of the few countries which establish limits for inorganic arsenic in food, showed again that the threshold was never surpassed. Specific studies are necessary in order to assess in more detail the risks of toxicity and transfer of these toxic elements to higher trophic networks.

5.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 5

Abbe, G. R., Sanders, J. G. 1990. Pathways of silver uptake and accumulation by the American oyster (*Crassostrea virginica*) in Chesapeake Bay. *Estuarine Coastal and Shelf Sciences*, 31: 113-123.

Ahsanullah, H., Williams, A. R. 1991. Sublethal effects and bioaccumulation of Cd, Cr, Cu and Zn in the marine amphipod *Allorchestes compressa*. *Marine Biology*, 108: 59-65.

Almela, C., Algora, S., Benito, V., Clemente, M. J., Devesa, V., Súnier, M. A., Vélez, D., Montoro, R. 2002. Heavy metals, total arsenic and inorganic arsenic contents of algae food products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 918-923.

Álvarez-Rogel, J., Ramos, M. J., Delgado, M. J., Arnaldos, R. 2004. Metals in soils and above-ground biomass of plants from a salt marsh polluted by mine wastes in the coast of the Mar Menor lagoon, SE Spain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13: 274-278.

Amiard, J. C., Amiard-Triquet, C., Charbonnier, L., Mesnil, A., Rainbow, P. S., Wang, W. X. 2008. Bioaccessibility of essential and non-essential metals in commercial shellfish from Western Europe and Asia. *Food and Chemical Toxicology*, 46: 2010-2022.

Amiard-Triquet, C., Amiard, J. C., Ferrand, R., Andersen, A. C., Dubois, M. P. 1986. Disturbance of a met-enkephalin-like hormone in the hepatopancreas of crabs contaminated by metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 11: 198-209.

Anderson, H. 1958. The Gastropod Genus *Bembicium* Philippi. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, 9: 546-572.

Auernheimer, C., Llavador, F., Pina, J. A. 1984. Chemical minority elements in bivalve shells. A natural model (Mar Menor, Spain). *Archives Des Sciences*, Genève, 37: 317-331.

Auernheimer, C., Chinchón, S., Pina, J. A. 1996. Lead pollution in bivalve shells. Mar Menor, Spain. *Archives Des Sciences*, Genève, 49: 87698.

Baudrimont, M., Schäfer, J., Marie, V., Maury-Brachet, R., Bossy, C., Boudou, A., Blanc, G. Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas*, *Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France). *The Science of the Total Environment*, 337: 265-280.

Beaudoin, A. 2003. A Comparison of Two Methods for Estimating the Organic Content of Sediments. *Journal of Paleolimnology*, 29: 387-390.

Borak, J., Hosgood, H. D. 2007. Seafood arsenic: Implications for human risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 47: 204-212.

Bragigand, V., Berthet, B., Amiard, J. C., Rainbow, P. S. 2004. Estimates of trace metal bioavailability to humans ingesting contaminated oysters. *Food and Chemical Toxicology*, 42: 1893-1902.

Bryan, G. W., Langston, W. J., Hummerstone, L. G., Burt, G. R., Ho, Y. B. 1983. An assessment of the gastropod *Littorina littorea* as an indicator of heavy-metal contamination in UK estuaries. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 63: 327-345.

Calvín-Calvo, J. C., Belmonte, A., Franco-Navarro, I., Martínez-Inglés, A. M., Marín, A., Ruíz, J. M., Vicente, M., Ballester, R., Belando, A. 1999. El litoral sumergido de la Región de Murcia. Cartografía bionómica y valores ambientales. Dirección General del Medio Natural. Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua, Región de Murcia. 127 pp.

Catsiki, A. V., Arnous, A. 1987. Etude de la Variabilité des Teneurs en Hg, Cu, Zn et Pb de Trois Espèces de Mollusques de l'Étang du Berre (France). *Marine Environmental Research*, 21: 175-187.

Chapman, P. M., Dexter, R. N., Long, E. R. 1987. Synoptic measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition (the Sediment Quality Triad) in San Francisco Bay. *Marine Ecology Progress Series*, 37: 75-96.

Cheggour, M., Chafik, A., Langston, W. J., Burt, G. R., Benbrahim, S., Texier, H. 2001. Metals in sediments and the edible cockle *Cerastoderma edule* from two Moroccan Atlantic lagoons: Moulay Bou Selham and Sidi Moussa. *Environmental Pollution*, 115: 149-160.

Chiu, S. T., Lam, F. S., Tze, W. L., Chau, C. W., Ye, D. Y. 2000. Trace metals in mussel from mariculture zones, Hong Kong. *Chemosphere*, 41: 101-108.

Codex Alimentarius Comission. 2007. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Committee on Contaminants in Foods, 1st Session. Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins of the GSCTF. CX/CF 07/1/6. Beijing (China).

Cole, S., Codling, I. D., Parr, W., Zabel, T. 1999. Guidelines for managing water quality impacts within UK European marine sites. UK Marine SACs Project.

Conesa, H., Jiménez-Cárceles, F. J. 2007. The Mar Menor lagoon (SE Spain): a singular natural ecosystem threatened by human activities. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 839-849.

Conti, M. E., Cecchetti, G. 2003. A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas. *Environmental Research*, 93: 99-112.

Cravo, A., Bebianno, M. J., Foster, P. 2004. Partitioning of trace metals between soft tissues and shells of *Patella aspera*. *Environment International*, 30: 87-98.

Cubbada, F., Conti, M. E., Campanella, L. 2001. Size-dependent concentrations of trace metals in four Mediterranean gastropods. *Chemosphere*, 45: 561-569.

Daskalakis, A. K. 2000. Trace metal status in marine biological samples: a review. *International Journal of Environment and Pollution*, 13: 1-6.

De Leon, A. R., Guerrero, J., Faraco, F. 1982. Evolution of the pollution of the coastal lagoon of Mar Menor. *VI Journées Étud. Pollutions*. C.I.E.S.M. Cannes (France), pp. 355-358.

El-Shenawy, N. S. 2004. Heavy-Metal and Microbial Depuration of the Clam *Ruditapes decussatus* and Its Effect on Bivalve Behavior and Physiology. *Environmental Toxicology*, 19: 143-153.

El-Sikaily, A., Khaled, A., El Nemr, A. 2004. Heavy metals monitoring using bivalves from Mediterranean Sea and Red Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 98: 41-58.

European Communities, 2001. Commission regulation (EC) N° 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities. Brussels, L77, 1-13.

European Communities, 2002. Commission regulation (EC) N° 221/2002 of 6 February modifying Commission regulation (EC) N° 466/2001. Official Journal of the European Communities. Brussels, L37, 4-6.

FAO (Food and Agriculture Organization) of the United Nations. 2006. Regional Office for Asia and the Pacific. Arsenic contamination of irrigation water, soil and crops in Bangladesh: Risk implications for sustainable agriculture and food safety in Asia. RAP Publication 2006/20. Bangkok (Thailand).

Farag., A. M., Woodward, D. F., Goldstein, J. N., Brumbaugh, W., Meyer, J. S. 1998. Concentrations of Metals Associated with Mining Waste in Sediments, Biofilm, Benthic Macroinvertebrates, and Fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 34: 119-127.

Feldstein, T., Kashman, Y., Abelson, A., Fishelson, L., Mokady, O., Bresler, V., Erel, Y. 2003. Marine molluscs in environmental monitoring: III. Trace metals and organic pollutants in animal tissue and sediments. *Helgoland Marine Research*, 57: 212-219.

Francesconi, K. A., Goessler, W., Panutrakul, S., Irgolic, K. J. 1998. A novel arsenic containing riboside (arsenosugar) in three species of gastropod. *The Science of the Total Environment*, 221: 139-148.

Ghiretti, F. 1966. Molluscan Haemocyanins. En: Wilbur, K. M., Yonge, C. M. (Eds.), *Physiology of the Mollusca*. Volume II. Academic Press. New York (EEUU), pp. 223-248.

Goessler, W., Maher, W., Irgolic, K. J., Kuehnelt, D., Schlagenhaufen, C., Kaise, T. 1997. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359: 434-437.

Han, B. C., Jeng, W. L., Chen, R. Y., Fang, G. T., Hung, T. C., Tseng, R. J. 1998. Estimation of Target Hazard Quotients and Potential Health Risks for Metals by Consumption of Seafood in Taiwan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 35: 711-720.

Heiri, O., Lotter, A. F., Lemcke, G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25: 101-110.

Huang, H., Wu, J. Y., J. H. Wu. 2006. Heavy Metal Monitoring Using Bivalved Shellfish from Zhejiang Coastal Waters, East China Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 129: 315-320.

Hulseman, J. 1966. An inventory of marine carbonate materials. *Journal of Sedimentary Petrology ASCE*, 36: 622-625.

Ireland, M. P., Wootton, R. J. 1977. Distribution of lead, zinc, copper and manganese in the marine gastropods, *Thais lapillus* and *Littorina littorea*, around the coast of Wales. *Environmental Pollution*, 12: 276-41.

Kaland, T., Andersen, T., Hylland, K. 1993. Accumulation and subcellular distribution of metals in the marine gastropod *Nassarius reticulatus* L. En: Dallinger, R., Rainbow, P. S. (Eds.), *Ecotoxicology of Metals in Invertebrates*. Lewis. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 37-53.

Kiffney, P. M., Clements, W. H. 1993. Bioaccumulation of heavy-metals by benthic invertebrates at the Arkansas River, Colorado. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12: 1507-1517.

Langston, W. J., Spence, S. K. 1995. Biological factors involved in metal concentrations observed in aquatic organisms. En: Tessier, A., Turner, D. R. (Eds.), *Metal speciation and Bioavailability*. Wiley. New York (EEUU), pp. 407-478.

Le, X. C., Cullen, W. R., Reimer, K. J. 1994. Speciation of arsenic compounds by HPLC with hydride generation atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Talanta*, 41: 495-502.

Lloret, J., Marin, A., Marin-Guirao, L., Velasco, J. 2005. Changes in macrophytes distribution in a hypersaline coastal lagoon associated with the development of intensively irrigated agriculture. *Ocean and Coastal Management*, 48: 828-842.

Lobel, P. B., Mogie, P., Wright, D. A., Wu, B. L. 1982. Metal accumulation in four molluscs. *Marine Pollution Bulletin*, 13: 170-174.

Lobel, P. B., Wright, D. A. 1982. Gonadal and Nongonadal Zinc Concentrations in Mussels. *Marine Pollution Bulletin*, 13: 320-323.

Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L., Calder, F. D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19: 81-97.

Manfra, L., Accornero, A. 2005. Trace metal concentrations in coastal marine waters of the central Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 682-697.

Margalef, R. 1991. Ecología. Omega. Barcelona (España). 951 pp.

Marín-Guirao, L., Marín-Atucha, A., Lloret, J., Martínez-López, E., García-Fernández, A. J. 2005a. Effects of mining wastes on a seagrass ecosystem: metal accumulation and bioavailability, seagrass dynamics and associated community structure. *Marine Environmental Research*, 60: 317-337.

Marín-Guirao, L., César, A., Marín, A., Lloret, J., Vita, R. 2005b. Establishing the ecological quality status of soft-bottom mining-impacted coastal water bodies in the scope of the Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 374-387.

Marín-Guirao, L. 2007. Aproximación ecotoxicológica a la contaminación por metales pesados en la laguna costera del Mar Menor. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia (Murcia, España). 190 pp.

Martin, M. H., Coughtrey, P. J. 1982. *Biological monitoring of heavy metal pollution*. Applied Science. London (UK). 475 pp.

Mauri, M., Spagnoli, F., Marcaccio, M. 2004. Heavy metal in sediments and bioaccumulation in the bivalve *Corbula gibba* in a drilling discharge area. Società Chimica Italiana. *Annali di Chimica*, 94: 57-69.

Merritt, R. W., Cummins, K. W. 1978. An Introduction to the Aquatic Insects of North America. Kendall/Hunt. Dubuque, Iowa (EEUU). 441 pp.

Morillo, J., Usero, J., Gracia, I. 2005. Biomonitoring of trace metals in a mine-polluted estuarine system (Spain). *Chemosphere*, 58: 1421-1430.

Muller, G., Gastner, M. 1971. Chemical analysis. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 10: 466-469.

Nicolaidou, A., Nott, J. A. 1989. Heavy metal pollution induced by a ferro-nickel smelting plant in Greece. *The Science of the Total Environment*, 84: 113-117.

Nicolaidou, A., Nott, J. A. 1990. Mediterranean Pollution from a Ferro-nickel Smelter: Differential uptake of metals by some gastropods. *Marine Pollution Bulletin*, 21: 137-143.

Nott, J. A., Nicolaidou, A. 1989. Metals in gastropods-Metabolism and Bioreduction. *Marine Environmental Research*, 28: 201-205.

O'Connor, T. P., Paul, J. F. 2000. Misfit Between Sediment Toxicity and Chemistry. *Marine Pollution Bulletin*, 40 : 59-64.

Ochsenkühn-Petropulu, M., Varsamis, J., Parissakis, G. 1997. Speciation of arsenobetaine in marine organisms using a selective leaching/digestion procedure and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 337: 323-327.

Oén, I. S., Fernández, J. C., Manteca, J. I. 1975. The lead-zinc and associated ores of La Unión-Sierra de Cartagena, Spain. *Economic Geology*, 70: 1259-1278.

Orescanin, V., Lovrencic, I., Mikelic, L., Barisic, D., Matasin, Z., Lulic, S., Pezelj, D. 2006. Biomonitoring of heavy metals and arsenic on the east coast of the Middle Adriatic Sea using *Mytilus galloprovincialis*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 245: 495-500.

Paulson, A. J., Sharack, B., Zdanowicz, V. 2003. Trace metals in ribbed mussels from Arthur Kill, New York/New Jersey, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 139-152.

Peharda, M., Morton, B. 2006. Experimental prey species preferences of *Hexaplex trunculus* (Gastropoda: Muricidae) and predator-prey interactions with the Black mussel *Mytilus galloprovincialis* (Bivalvia: Mytilidae). *Marine Biology*, 148: 1011-1019.

Pérez-Ruzafa, A., Marcos, C., Ros, J.D. 1991. Environmental and biological changes related to recent human activities in the Mar Menor (SE of Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 23: 747-751.

Phillips, D. J. H. 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments-a review. *Environmental Pollution*, 13: 281-311.

Phillips, D. J. H. 1990. Use of macroalgae and invertebrates as monitors of metal levels in estuaries and coastal waters. En: Furness, R.W., Rainbow P.S. (Eds.), *Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 81-99.

Phillips, D. J. H., Rainbow, P. S. 1993. The Biomonitoring of Trace Metals and Radionuclides. En: Phillips, D. J. H., Rainbow, P. S. (Eds.), *Biomonitoring of trace aquatic contaminants*. Elsevier Applied Science. New York (EEUU), pp. 79-132.

Phillips, D. J. H. 1995. The chemistries and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 193-200.

Prohaska, T., Stingeder, G., 2005. Arsenic and Arsenic Species in Environment and Human Nutrition. En: Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K. (Eds.), *Handbook of Elemental Speciation II-Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. Wiley. Chichester (UK), pp.69-85.

Rainbow, P. S., Philips, D. J. H. 1993. Cosmopolitan bioindicators of trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, 26: 593-601.

Rainbow, P. S. 1995. Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 183-192.

Reinfelder, J. R., Fisher, N. S. 1994. The assimilation of elements ingested by marine planktonic bivalve larvae. *Limnology and Oceanography*, 39: 12-20.

Robles-Arenas, V. M., Rodríguez, R., García, C., Manteca, J. I., Candela, L. 2006. Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena-La Unión (SE Spain) case study. *Environmental Geology*, 18: 47-64.

Rodríguez-Puente, C., Guerrero, J., García, I. M., Jornet, A. 2001. Estudio piloto sobre niveles y efectos del tributilo de estaño (TBT) y metales pesados en el Mar Menor. Instituto Español de Oceanografía. Informe Interno de la Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente de la Región de Murcia, España. 32 pp.

Roméo, M., Frasila, C., Gnassia-Barelli, M., Damians, G., Micu, D., Mustata, G. 2005. Biomonitoring of trace metals in the Black Sea (Romania) using mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Water Research*, 39: 596-604.

Roméo, M., Gharbi-Bouraoui, S., Gnassia-Barelli, M., Dellali, M., Aïssa, P. 2006. Responses of *Hexaplex (Murex) trunculus* to selected pollutants. *The Science of the Total Environment*, 359: 135-144.

Sahuquillo, A., López-Sánchez, J. F., Rauret, G., Ure, A. M., Muntau, H., Quevauviller, Ph. 2002. Sequential Extraction Procedures for Sediment Analysis. En: Quevauviller, Ph. (Ed.), *Methodologies for Soil and sediment fractionation studies: Single and sequential extraction procedures*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge (UK), pp. 10-27.

Salas, F., Marcos, C., Pérez-Ruzafa, A., Marques, J.C. 2005. Application of the exergy index as ecological indicator of organically enrichment areas in the Mar Menor lagoon (South-Eastern Spain). *Energy*, 30: 2505-2522.

Sanchiz, C., García-Carrascosa, A. M., Pastor, A. 2000. Heavy metal contents in soft-bottom marine macrophytes and sediments along the Mediterranean coast of Spain. *Marine Ecology*, 21 : 1-16.

Simonneau, J. 1973. Mar Menor: Evolution Sedimentologique et Geochimique recente du remplissage. Tesis Doctoral. Université Paul Sebatier de Toulouse (Toulouse, France). 172 pp.

Smock, L. A. 1983. Relationships between metal concentrations and organism size in aquatic insects. *Freshwater biology*, 13: 313-321.

Sokolowski, A., Fichet, D., Garcia-Meunier, P., Radenac, G., Wolowicz, M., Blanchard, G. 2002. *Chemosphere*, 47: 475-484.

Soto, M., Ireland, M. P., Marigómez, I. 1997. The contribution of metal/shell-weight index in target-tissues to metal body burden in sentinel marine molluscs. 1. *Littorina littorea*. *The Science of the Total Environment*, 198: 135-147.

SSEW (Soil Survey of England and Wales). 1982. Soil Survey Laboratory methods. Technical Monograph 6. Harpenden, (UK). 83 pp.

Suñer, M., Devesa, V., Rivas, I., Vélez, D., Montoro, R. 2000. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15: 1501-1507.

Szefer, P. 1986. Some metals in benthic invertebrates in Gdansk Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 17: 503-507.

Taylor, A., Maher, W. 2003. The Use of Two Marine Gastropods, *Austrocochlea constricta* and *Bembicium auratum* as Biomonitorers of Zinc, Cadmium and Copper Exposure : Effect of Mass, Within and Between Site Variability and Net Accumulation Relative to Environmental Exposure. *Journal of Coastal Research*, 19: 541-549.

Timmermans, K. R., Van Hattum, B., Kraak, M. H. S., Davis, C. 1989. Trace metals in a littoral foodweb: concentrations in organisms, sediment and water. *The Science of the Total Environment*, 87/88: 477-494.

United Kingdom Food Standards Agency. 2002. Review of Manganese, Revised Version. Expert Group on Minerals. London (UK).

USEPA (United States Environmental Protection Agency) Method 3052. 1996. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.

Washington DC (EEUU). Documento disponible en la siguiente dirección web:
<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3052.pdf>

USEPA (United States Environmental Protection Agency) 2002. Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Marine and Estuarine Organisms. EPA-821-R-02-014. Washington DC (EEUU). 464 pp.

van Elteren, J. T., Tmejkevec, Z. 1997. Ion-exchange separation of eight arsenic compounds by high- performance liquid chromatography-UV decomposition-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and stability tests for food treatment procedures. *Journal of Chromatography A*, 789: 339-348.

Velasco, J., Lloret, L., Millán, A., Barahona, J., Abellán, P., Sánchez-Fernández, D. 2006. Nutrient and particulate inputs into the Mar Menor lagoon (SE Spain) from an intensive agricultural watershed. *Water, Air and Soil Pollution*, 176: 37656.

Viarengo, A. 1989. Heavy metals in marine invertebrates: mechanisms of regulation and toxicity at the cellular level. *Aquatic Science*, 1: 295-317.

Viaroli, P., Lasserre, P., Campostrini, P. 2007. Lagoons and coastal wetlands. *Hydrobiologia*, 577: 1-3.

Wagner, A., Boman, J. 2004. Biomonitoring of trace elements in Vietnamese freshwater mussels. *Spectrochimica Acta Part B*, 59: 1125-1132.

Wallace, W. G., Lopez, G. R., Levinton, J. S. 1998. Cd resistance in an oligochaete and its effect on cadmium trophic transfer to an omnivorous shrimp. *Marine Ecology Progress Series*, 172: 225-237.

Wallace, W. G., Luoma, S. N. 2003. Subcellular compartmentalization of Cd and Zn in two bivalves. II. Significance of trophically available metal (TAM). *Marine Ecology Progress Series*, 257: 125-137.

Ward, T. J., Correll, R. L., Anderson, R. B. 1986. Distribution of cadmium, lead and zinc amongst the marine sediments, seagrasses and fauna, and the selection of sentinel accumulators, near a lead smelter in South Australia. *Australian Journal of Marine Freshwater Research*, 37: 567-585.

WHO (World Health Organization). 1996. Trace Elements in Human Nutrition and Health. WHO. Geneva (Switzerland).

Wilson, J. G. 1982. Heavy metals in *Littorina rudis* along a copper contamination treatment. Royal Dublin Society. *Journal of Life Sciences*, 4: 27-35.

Ybáñez, N., Cervera, M. L., Montoro, R., De la Guardia, M. 1991. Comparison of Dry Mineralization and Microwave-oven Digestion for the Determination of Arsenic in Mussel Products by Platform in Furnace Zeeman-effect Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of analytical Atomic Spectrometry*, 6: 379-84.

Young, M. L. 1977. The roles of food and direct uptake from water in the accumulation of zinc and iron in the tissues of the dogwhelk, *Nucella lapidus* (L.). *Journal of experimental Marine Biology and Ecology*, 30: 315-325.

Yusof, A. M., Yanta, N. F., Word, A. K. H. 2004. The use of bivalves as bio-indicators in the assessment of marine pollution along a coastal area. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259: 119-127.

Zavodnik, D., ^{TY}munovi, A. 1997. Beskraljesnjaci morskog dna Jadrana. IP Svjetlost, Sarajevo.

Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J., Jiang, G. 2008. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica Chimica Acta*, 606: 135-150.

CAPÍTULO 6

INFLUENCIA DEL pH, LA RIZOSFERA Y EL RÉGIMEN DE INUNDACIÓN SOBRE LA MOVILIZACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN RESIDUOS MINEROS PROCEDENTES DE SALADARES CONTAMINADOS

6.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

En el Capítulo 4 se describió la presencia de altas concentraciones de metales pesados y As en los suelos de los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo. Además, se comprobó que la mayoría de especies de plantas concentraban esos elementos principalmente en las partes subterráneas, aunque hubo algunas que presentaron una elevada translocación y acumulación en los tejidos aéreos. En el Capítulo 5 se mostró como esa contaminación se ha extendido a los sedimentos lagunares adyacentes a ambos parajes, provocando una alta acumulación de metales pesados y As en el gasterópodo *Hexaplex trunculus*.

Por otro lado, para tener un conocimiento más aproximado de los riesgos de solubilización de metales pesados y arsénico, así como de toxicidad y transferencia a la cadena trófica, y en su caso para establecer las medidas correctoras oportunas, es esencial conocer cómo afectan los parámetros del suelo, principalmente el Eh y el pH, y la presencia de vegetación a la movilidad de estos elementos.

Una de los métodos más usadas para controlar la influencia de estos parámetros sobre la biogeoquímica de los contaminantes lo constituyen los experimentos a microescala, debido a la posibilidad de replicabilidad y repetibilidad con un coste bajo (Ahn y Mitsch, 2002).

Con tal fin, se diseñó un experimento en macetas que se llevó a cabo en un invernadero de la Estación Experimental Agroalimentaria Tomás Ferroö (ESEA), perteneciente a la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT), con los siguientes objetivos:

1. Determinar la influencia del pH, el régimen de inundación y la presencia/ausencia de rizosfera sobre la movilización de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe en residuos mineros.
2. Estimar los riesgos de solubilización de metales pesados y arsénico en residuos mineros.
2. Establecer unas posibles recomendaciones de uso para minimizar en la medida de lo posible esos riesgos de solubilización.

6.2. MATERIALES Y MÉTODOS

6.2.1. SELECCIÓN DE LOS RESIDUOS MINEROS

Para el desarrollo de dicho experimento se trabajó con dos residuos mineros con diferentes pHs: uno procedente del Carmolí, con $\text{pH} = 7.85 \pm 0.20$ (básico) y otro procedente de Lo Poyo, con $\text{pH} = 6.28 \pm 0.63$ (ácido).

Los residuos se recogieron, en base a los datos previos de campo, de zonas contaminadas donde no había vegetación, siempre preservando el criterio de un pH básico (en el Carmolí) y de uno ácido (en Lo Poyo). Para ello, este parámetro se comprobaba *in situ* en el campo con un pH-metro portátil (CRISON PH 25). Los residuos se transportaron al invernadero, donde se extendieron para dejarlos secar al aire. Una vez secos y homogeneizados en una hormigonera, se colocaron en macetas de plástico de 12 x 20 cm y que en su parte inferior presentaban agujeros de drenaje, rellenándolas hasta tener una profundidad de unos 15 cm. Para reproducir en lo posible las condiciones de campo, los residuos ni se tamizaron ni se separó fracción alguna, aunque sí se removieron lo suficiente como para facilitar el enraizamiento y crecimiento de las plantas que se colocaron posteriormente.

6.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MACETAS Y TRANSPLANTE DE LAS PLÁNTULAS

Antes de realizar el experimento, hubo que seleccionar las especies más adecuadas para llevarlo a cabo, en relación a su capacidad de supervivencia y crecimiento en las macetas. Para ello, durante la primavera de 2006 se recogieron, de zonas no contaminadas de la Marina del Carmolí, plántulas de las especies *Arthrocnemum macrostachyum* y *Sarcocornia fruticosa*, y rizomas con raíces y parte aérea de las especies *Juncus maritimus* y *Phragmites australis* (carrizo). Este material se llevó al invernadero para, en el mismo día, lavarlo con agua desionizada y transplantarlo directamente a las macetas. Antes del transplante, para facilitar el enraizamiento, las raíces se impregnaron durante 5 segundos en una solución al 50 % de ácido indolbutírico (HORMON L 0.4 % p/v 4 g L⁻¹).

Las características desfavorables de los residuos utilizados dificultaron enormemente el crecimiento de las plantas, por lo que hubo que reponer varias veces el material vegetal a fin de conseguir una cantidad de ejemplares suficiente y con un tamaño adecuado para iniciar el experimento, situación que se alcanzó a los tres meses del transplante. Las dos especies que mejor se comportaron fueron *S. fruticosa* y *P. australis*, por lo que finalmente fueron las seleccionadas. No obstante, cuando se retiraron las macetas al final del experimento, o en los momentos seleccionados para muestrear planta, se observó que en *P. australis* el desarrollo del sistema radicular había sido muy heterogéneo a pesar del uso de la hormona vegetal, encontrándose macetas con esta especie donde las raíces apenas habían crecido.

El agua usada para regar las macetas fue una mezcla en proporción 1:2 de agua procedente de la Rambla del Miedo y de la Rambla de Miranda respectivamente. Ésta fue la opción elegida para así poder simular en lo posible las condiciones de campo. Análisis previos realizados en estas ramblas (Álvarez-Rogel et al., 2006; Jiménez-Cárceles et al., 2006; Jiménez-Cárceles y Álvarez-Rogel, 2008) indicaron que el agua de la Rambla de Miranda era rica en nitratos (procedentes de los regadíos del Campo de Cartagena) y que la Rambla del Miedo transportaba aguas residuales ricas en fósforo, materia orgánica y amonio (Tabla 6.1). El agua se guardó en un recipiente opaco de 1000 L en el interior de una caseta para impedir su degradación durante el

almacenamiento. Debido a la necesidad de riego continuado, hubo que recoger agua de las ramblas dos veces más para rellenar el bidón, momentos en los cuales se procedió nuevamente a su análisis (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Características del agua usada para regar las macetas (media \pm desviación estándar); n = 3. Análisis realizados coincidiendo con la primera recogida de agua y los dos momentos de rellenado del bidón. (CE = conductividad eléctrica; COD = carbono orgánico disuelto).

	Agua de riego
pH	7.87 \pm 0.13
CE (dS m⁻¹)	13.49 \pm 1.22
NO₃⁻ (mg L⁻¹)	182.54 \pm 21.21
PO₄³⁻ (mg L⁻¹)	22.94 \pm 9.91
COD (mg L⁻¹)	26.48 \pm 1.54
As (μg L⁻¹)	8.46 \pm 4.44
Cd (μg L⁻¹)	0.11 \pm 0.19
Cu (μg L⁻¹)	9.49 \pm 8.22
Mn (μg L⁻¹)	20.98 \pm 8.36
Pb (μg L⁻¹)	1.93 \pm 0.63
Fe (μg L⁻¹)	20.38 \pm 23.90

También se prepararon macetas sin planta que se sometieron desde el principio a las mismas condiciones que las anteriores.

Antes de comenzar el experimento, las macetas se introdujeron dentro de otros contenedores más grandes para facilitar la inundación. Como los contenedores también poseían agujeros en su zona inferior, para evitar que el agua se perdiera se colocaron plásticos entre ambos recipientes (Fotografía 6.1). Durante los periodos de inundación el nivel de agua se mantuvo constante (5 cm) añadiendo cada 2-3 días la mezcla formada por el agua de la Rambla de Miranda y la Rambla del Miedo.

6.2.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

Las macetas, colocadas aleatoriamente en el invernadero, se sometieron a dos regímenes de inundación distintos: i) macetas inundadas durante tres meses, para a continuación dejarlas secar progresivamente, y ii) alternancia mensual de inundación-desección durante seis meses. Se eligieron estos dos tratamientos de hidromorfía para simular diferentes condiciones de inundación que se pueden producir en el campo, ya que habitualmente en estos humedales el régimen de inundación es variable, con alternancia de periodos de encharcamiento y desecación.

Así, se planteó un diseño experimental, resumido en la Tabla 6.2, donde se estudiaron tres factores que pueden afectar a la movilización de los metales (pH del residuo -básico del Carmolí y ácido de Lo Poyo-, efecto de la rizosfera -macetas con *S. fruticosa*, *P. australis* o sin planta- y régimen de inundación).

Tabla 6.2. Diseño del experimento de invernadero. (Hidromorfía 1: residuos inundados durante tres meses, para a continuación dejarlos secar. Hidromorfía 2: residuos sometidos a ciclos de inundación y de desecación mensuales durante seis meses).

FACTOR 1: pH del residuo	FACTOR 2: Efecto de la rizosfera	FACTOR 3: Régimen de inundación
Ácido (pH é 6.3)	Especie 1: <i>Sarcocornia fruticosa</i>	Hidromorfía 1
		Hidromorfía 2
	Especie 2: <i>Phragmites australis</i>	Hidromorfía 1
		Hidromorfía 2
	Residuo sin vegetación	Hidromorfía 1
		Hidromorfía 2
Básico (pH é 7.9)	Especie 1: <i>Sarcocornia fruticosa</i>	Hidromorfía 1
		Hidromorfía 2
	Especie 2: <i>Phragmites australis</i>	Hidromorfía 1
		Hidromorfía 2
	Residuo sin vegetación	Hidromorfía 1
		Hidromorfía 2

6.2.4. MONITORIZACIÓN DE PARÁMETROS Y TOMA DE MUESTRAS

Inicialmente, justo antes de iniciar los tratamientos de hidromorfía, se muestreó material vegetal y residuo minero en los tres tipos de macetas de ambos saladares. Como *S. fruticosa* había crecido muy poco en las macetas con residuo minero procedente de Lo Poyo, se decidió no muestrear esta especie en el momento inicial, debido a la escasa cantidad disponible. En el material vegetal recogido se determinó el contenido de metales pesados y As en las diferentes partes (raíz, tallo verde y tallo leñoso para *S. fruticosa*; raíz, tallo y hojas para *P. australis*). En este punto del experimento no se recogió ni se analizó el rizoma de carrizo.

Se recogió residuo minero para realizar el fraccionamiento de metales pesados y As, como se detallará más adelante en este capítulo, y así poder conocer a qué fracciones se unen estos elementos inicialmente, lo que ayudará a explicar su evolución en la fase líquida. El material se mantuvo congelado hasta su análisis.

Al finalizar el tratamiento de inundación continua, y una vez que las macetas estaban secas, se retiró el material vegetal para determinar el contenido de metales pesados y As en las diferentes partes de las plantas (raíz, tallo verde y tallo leñoso para *S. fruticosa*; raíz, rizoma, tallo y hojas para *P. australis*). Del mismo modo se procedió para el tratamiento de inundación alternante, aunque en este caso retirando de tres a cinco macetas para cada combinación residuo por especie tras cada periodo de inundación-secado.

Semanalmente se monitorizó el pH y el potencial redox (Eh), insertando los electrodos adecuados en las macetas (electrodos de platino CRISON 50 55 para el Eh y electrodos CRISON 50 50 para el pH), que fueron conectados a medidores portátiles CRISON PH 25 (Fotografía 6.1). Para insertar los electrodos se utilizaron protectores especiales de plástico (protectores de membrana) colocados permanentemente en las macetas a la misma profundidad que los muestreadores Rhizon. La lectura se tomó tras dejar estabilizar los electrodos alrededor de 10 minutos. La medida del Eh fue corregida de acuerdo a Vepraskas y Faulkner (2001), sumando + 200 mV a la lectura de la maceta (el valor del electrodo de referencia de Ag/AgCl a 20 °C). Una vez anotada la medida, los electrodos eran retirados y lavados con agua desionizada para su uso a la semana siguiente.

También semanalmente, se extrajo de las macetas la solución edáfica (unos 100 mL), insertando verticalmente muestreadores porosos Rhizon de 10 cm de longitud, fabricados con fibra de vidrio epoxi (Rhizon MOM 19.21.21; diámetro de 2.5mm, diámetro de poro de 0.1 µm) y conectados a jeringas de plástico de 50 mL (BD Plastipak). Se colocaron dos muestreadores por maceta (Fotografía 6.1). Una vez extraída la solución edáfica, las jeringas se lavaban en el laboratorio, con agua de grifo primero y después con agua desionizada, para tenerlas preparadas para su uso a la semana siguiente. En estas muestras se determinaron las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD), As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe solubles.



Fotografía 6.1. Aspecto general de las macetas una vez iniciado el experimento. Pueden observarse los electrodos para la medida del pH y el Eh, el medidor portátil CRISON PH 25 y las jeringas para la extracción de la solución de las macetas. Así mismo, pueden distinguirse los plásticos que recubren las macetas para evitar la pérdida de agua por los agujeros de drenaje.

6.2.5. MÉTODOS ANALÍTICOS

Para la caracterización inicial de los dos tipos de residuos, se tamizó a 2 mm una parte de cada una de las muestras recogidas antes de inundar las macetas, la cual se usó para la determinación del fraccionamiento de los metales pesados y el As (método en el siguiente apartado) y de la granulometría por el método del densímetro Bouyoucos (Gee and Bauder, 1986; Filgueira et al., 2006 -método ya explicado en el Capítulo 4-). El contenido total de cada uno de los elementos analizados se determinó como el sumatorio de cada una de las fracciones obtenidas en la extracción secuencial. Para el resto de análisis, las muestras tamizadas se molieron en un mortero de ágata (Retsch RM100). Estos análisis incluyeron la determinación del contenido de carbono orgánico total -COT- (TOC-V CSH, Shimadzu; Módulo de muestras sólidas SSM-5000A), de nitrógeno total tras extracción ácida (Duchaufour, 1975; método en Capítulo 4), de carbonato cálcico total o equivalente por el método del calcímetro Bernard (Hulseman, 1966; Muller y Gastner, 1971 -método en Capítulo 4-) y de fósforo total. Para la extracción del fósforo se realizó una digestión ácida de 1 g de residuo seco en tubos Kjeldahl calentando a 210 °C durante 90 minutos con una mezcla de 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) y 10 mL de ácido perclórico (HClO_4), ambos concentrados, según Álvarez-Rogel et al. (2004). La determinación del fósforo se realizó por el método del

ácido ascórbico de Murphy y Riley (1962), neutralizando la muestra con NaOH y usando un espectrofotómetro visible-ultravioleta (Dinko 8500) a $\lambda = 820$ nm.

Así mismo, para el COT, se realizó el análisis en las muestras de residuo minero al final de ambos tratamientos de hidromorfía, con el mismo analizador mencionado anteriormente.

Para determinar el contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en la vegetación se procedió a realizar una digestión por vía seca siguiendo el método de Ybáñez et al. (1991), ya explicado en el Capítulo 4.

Respecto al agua de riego, el pH se midió con el mismo tipo de electrodo usado para determinar el valor de este parámetro en las macetas (CRISON 50 50) y la conductividad eléctrica con un conductivímetro CRISON BASIC 30 previamente calibrado. El carbono orgánico disuelto -COD- se determinó con un analizador de Carbono Orgánico Total (TOC-V CSH, Shimadzu Corporation, Tokio, Japan). El contenido en NO_3^- se midió espectrofotométricamente con cubetas de cuarzo a $\lambda = 220$ nm en un espectrofotómetro Dinko 8500 según la metodología propuesta por la A.O.A.C. (1975), restando la interferencia debida a la materia orgánica a una $\lambda = 275$ nm. El contenido en PO_4^{3-} se midió espectrofotométricamente a una $\lambda = 460$ nm según el método de Watanabe y Olsen (1963) del molibdato-metavanadato.

Una parte de la solución extraída de las macetas (é 50 mL) se acidificó inmediatamente tras su obtención, añadiendo dos o tres gotas de ácido sulfúrico concentrado, y en ella se midió el COD con el mismo analizador usado en el agua de riego, y el As y los metales pesados (Fe, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn) mediante un ICP-MS (Agilent 7500a), tras filtrado a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 μm de diámetro de poro) y dilución apropiada con ácido nítrico al 1 %.

A continuación se explicará la metodología empleada para el fraccionamiento de metales pesados y As en los residuos mineros.

6.2.5.1. Fraccionamiento de metales pesados y arsénico en los residuos

El fraccionamiento se realizó según el método propuesto por Huerta-Díaz y Morse (1990), modificado por dichos autores respecto al método de Lord (1982). Este procedimiento, usado habitualmente en humedales, implica la extracción cuantitativa de metales pesados y As de las siguientes fracciones definidas de forma operativa: 1) *fracción reactiva*: comprende esencialmente los elementos asociados a los carbonatos, a los sulfuros ácidos volátiles (AVS por sus siglas en inglés) y las formas amorfas y cristalinas de los oxihidróxidos de Fe y Mn, excepto goethita (α -FeOOH) y hematites (α -Fe₂O₃) (Otero y Macías, 2003), 2) *fracción asociada a los silicatos*: se corresponde con los elementos asociados con las arcillas y otros aluminosilicatos, 3) *fracción materia orgánica*: elementos asociados a la materia orgánica, y 4) *fracción pirita*: pirita y elementos asociados.

Antes de realizar el fraccionamiento, se descongeló una parte de cada una de las muestras en un frigorífico a 4 °C. El procedimiento, que se encuentra representado en la Figura 6.1, es el siguiente:

1) En base al porcentaje de humedad previamente calculado, se pesó la cantidad equivalente en húmedo para tener 2.5 g de muestra seca. El material se introdujo en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL (Tarsons), que son resistentes a la acción de ácidos tanto concentrados como diluidos, añadiendo 20 mL de ácido clorhídrico (HCl) 1 M para, a continuación, mantener las muestras agitando 16 horas a temperatura ambiente en un agitador rotatorio (Agitaser rotativo 12 F). Una vez finalizada, el extracto se centrifugó a 10000 rpm durante 10 minutos en una centrifuga de mesa (Selecta MACROTRONIC-BL), recogiendo el sobrenadante con una pipeta pasteur. El tubo de centrifuga conteniendo el precipitado se lavó con 10 mL de agua Milli-Q, volviendo a centrifugar a 10000 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante se añadió al obtenido en la primera centrifugación. Este proceso se volvió a repetir una vez más. El extracto obtenido se filtró a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 m de diámetro de poro). Dicho extracto corresponde a la *fracción reactiva*, quedando el tubo de centrifuga con el precipitado preparado para la siguiente etapa.

2) La segunda extracción se realizó agitando el precipitado durante 1 hora a temperatura ambiente con 30 mL de HF 10 M. A continuación las muestras se centrifugaron a 10000 rpm durante 10 minutos, guardando el sobrenadante. Nuevamente se añadieron 30 mL de HF 10 M a las muestras, agitando durante 16 horas a temperatura ambiente. Una vez terminada la agitación, se añadieron a los tubos 5 g de H_3BO_3 para redissolver los fluoruros precipitados, agitando durante 8 horas a temperatura ambiente. A continuación se centrifugaron las muestras, guardando el sobrenadante y añadiéndolo al anterior. El precipitado se lavó con 10 mL de agua Milli-Q hirviendo, volviendo a centrifugar a 10000 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante se recogió, añadiéndolo al anterior. Esta última etapa se volvió a repetir una vez más. El extracto obtenido se filtró a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 μm de diámetro de poro). Dicho extracto corresponde a la *fracción silicatos*.

3) En la tercera etapa se agitó el precipitado de la etapa 2 con 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado durante 2 horas a temperatura ambiente. A continuación se centrifugaron los tubos, guardando el sobrenadante. El precipitado se lavó con 10 mL de agua Milli-Q, volviendo a centrifugar a 10000 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante se recogió, añadiéndolo al obtenido en la primera centrifugación. Esta etapa se volvió a repetir una vez más. El extracto obtenido se filtró a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 μm de diámetro de poro), correspondiendo a la *fracción materia orgánica*.

4) En la cuarta etapa se añadieron al tubo de centrífuga 10 mL de HNO_3 concentrado, agitando a temperatura ambiente durante 2 horas. A continuación se centrifugaron las muestras, guardando el sobrenadante. El precipitado se lavó con 15 mL de agua Milli-Q, volviendo a centrifugar a 10000 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante obtenido se recogió, añadiéndolo al de la primera centrifugación. El extracto se filtró a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 μm de diámetro de poro). Dicho extracto corresponde a la *fracción pirita*.

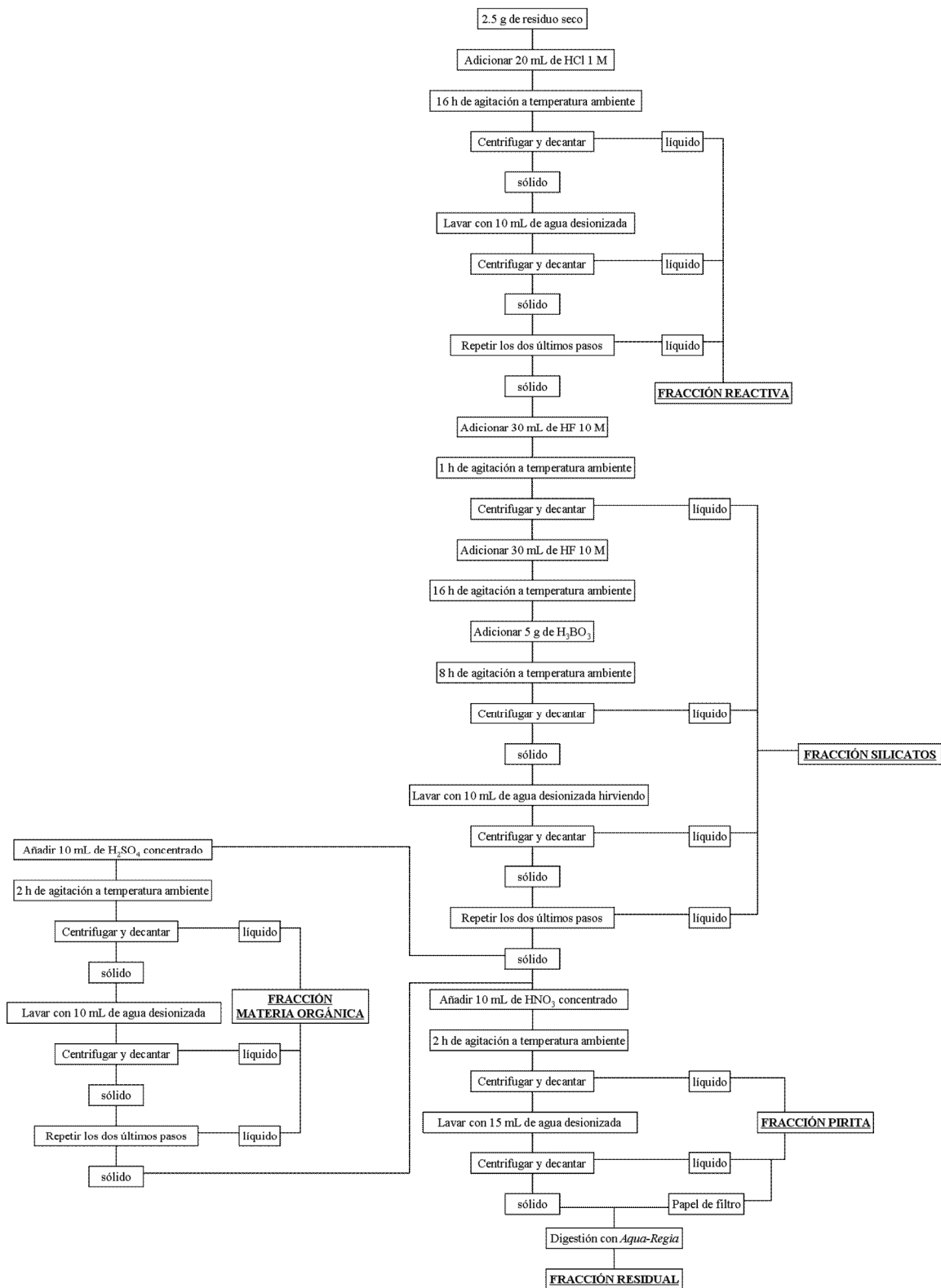


Figura 6.1. Diagrama de flujo donde se representan los pasos del método de fraccionamiento de metales pesados y As propuesto por Huerta-Díaz y Morse (1990). Modificado de estos mismos autores. Se incluye un paso final para la determinación de la fracción residual mediante una digestión con *Aqua-Regia*.

5) Así mismo, como el contenido total se calculó como el sumatorio de las fracciones, se incluyó un nuevo paso para determinar el porcentaje de elementos que no había sido

extraído en ninguna de las etapas anteriores. Para ello se realizó una digestión con *Aqua-Regia* (van Hullebusch et al. 2005) como a continuación se explica (Figura 6.1): el precipitado de la etapa anterior, así como el papel Albet usado para filtrar la fracción pirita, se introdujeron en un tubo de teflón PFA, añadiendo 10 mL de una mezcla en proporción 3:1 (v/v) de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados respectivamente (*Aqua-Regia*). Los tubos se cerraron y se introdujeron en un microondas (ETHOS Touch Control), sometiéndolos a un programa combinado de tiempo-temperatura (26 minutos a 170 °C y 30 minutos de enfriamiento). Una vez digeridas, las disoluciones obtenidas se filtraron a través de papel Albet 145 libre de cenizas (7-11 µm de diámetro de poro) enrasando al volumen adecuado con agua Milli-Q. Dicho extracto corresponde a la *fracción residual*.

En las cinco fracciones diferenciadas se midieron todos los elementos mediante ICP-MS, menos el Fe en las fracciones reactiva, silicatos y pirita, y el Zn en la fracción reactiva, para los cuales se usó un espectrómetro de absorción atómica (UNICAM 969) debido a su elevada concentración.

6.2.6. CONTROL DE LA CALIDAD ANALÍTICA

La precisión de los métodos se testó mediante el análisis del material de referencia CTA-VTL-2, que corresponde a hojas de tabaco de Virginia (Dybcski et al., 1997). Los resultados estuvieron en concordancia con los valores certificados y las desviaciones estándar fueron bajas, mostrando una buena repetibilidad (Tablas 6.3). El número de repeticiones usadas fue de 5.

Las diluciones se realizaron con HNO₃ hiperpuro al 1 %, preparado con agua Milli-Q. La fiabilidad de los equipos se comprobó introduciendo soluciones control cada 5-10 muestras. Para detectar una posible contaminación se usaron blancos que se introdujeron con cada tanda de medida. Se usó material volumétrico de polietileno para todo el trabajo de laboratorio.

Para cada una de las fracciones se prepararon blancos que se introdujeron en cada una de las tandas a analizar.

Tabla 6.3. Análisis del material de referencia certificado CTA-VTL-2 (hojas de tabaco de Virginia); n=5. (DE = desviación estándar; p.s. = peso seco).

Elemento	Valor certificado (media \pm DE) en mg kg ⁻¹ p.s.	Valor obtenido (media \pm DE) en mg kg ⁻¹ p.s.
As	0.969 \pm 0.072	1.075 \pm 0.153
Cd	1.52 \pm 0.17	1.35 \pm 0.09
Cu	18.2 \pm 0.9	21.7 \pm 0.8
Mn	79.7 \pm 2.6	83.5 \pm 3.4
Pb	22.1 \pm 1.2	21.2 \pm 0.7
Zn	43.3 \pm 2.1	43.5 \pm 2.7

6.2.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se llevó a cabo con el programa SPSS 15.0 (SPSS Corp., USA). Se realizaron correlaciones de Spearman (no paramétricas) para determinar las relaciones entre los diferentes parámetros medidos en el agua de las macetas. La comparación entre grupos se llevó a cabo con la prueba de la U de Mann-Whitney (no paramétrica).

Para comparar la evolución de los parámetros a lo largo del tiempo y entre las diferentes especies de plantas, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de dos factores, con medidas repetidas en uno de ellos. Debido al complejo tratamiento estadístico, este test se aplicó únicamente al tratamiento de inundación continua. Inicialmente se realizó incluyendo otro factor, el tipo de residuo minero, pero como los resultados mostraron que había diferencias significativas entre el Carmolí y Lo Poyo, se optó por realizar las pruebas de forma separada para ambos residuos. Los factores fueron los siguientes. 1) Un factor inter-sujetos (la especie de planta, con tres niveles - *Sarcocornia fruticosa*, *Phragmites australis* y ausencia de vegetación- y un grupo de macetas distintas por cada nivel). 2) Un factor intra-sujetos, el tiempo, por cuyos niveles (17, que corresponden a las 17 semanas de duración del experimento de inundación continua) pasan todos los sujetos, es decir, todas las macetas de cada una de las especies. Las variables dependientes correspondieron a cada uno de los parámetros medidos en la solución de las macetas (Eh, pH, y concentración de COD, As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe solubles).

Para cada una de estas variables dependientes se analizó, en una primera fase, el efecto de la especie (mediante una prueba de efectos inter-sujetos), así como del tiempo

y de la interacción tiempo*especie (estas dos últimas mediante una prueba de efectos intra-sujetos). Para esta última prueba, en caso de que se rechazase la hipótesis de esfericidad (homogeneidad de varianzas) de acuerdo al estadístico W de Mauchly, se optó por utilizar el estadístico F univariado aplicando el índice corrector épsilon en base a las estimaciones Greenhouse-Geisser, Huynh-Feldt y límite inferior (www.spss.es).

Así, por ejemplo, cuando se diga que el pH no presentó diferencias entre las especies (es decir, efecto de la especie no significativo), se hace referencia al conjunto de datos de pH obtenidos en las 17 semanas, independientemente de que en alguna(s) semana(s) en particular haya habido diferencias significativas. Si se menciona, para una especie determinada, que el pH no presenta diferencias en el tiempo (es decir, efecto del tiempo no significativo), se indica que este parámetro no evolucionó de forma significativa a lo largo del tiempo para esa especie, o lo que es lo mismo, que no existieron diferencias entre los valores de diferentes semanas. Finalmente, cuando se mencione que la interacción tiempo*especie no es significativa, se indica que el perfil de evolución del pH a lo largo del tiempo fue similar entre las especies, independientemente de que los rangos de valores para cada una de ellas sean muy diferentes.

El siguiente paso en el análisis de medidas repetidas fue la realización de comparaciones múltiples para las variables que mostraron diferencias significativas en el tiempo o entre las especies. Para el primero de los factores (tiempo), se realizaron comparaciones múltiples por pares, las cuales permitieron identificar exactamente entre qué semanas se produjeron esas diferencias para una especie determinada, además de conocer si en una semana en particular había diferencias entre especies. Para el segundo de los factores (especie) se realizaron comparaciones múltiples *post-hoc* de Games-Howell (no paramétricas), las cuales mostraron, tomando el conjunto de las 17 semanas, entre qué especies había diferencias. Los resultados de las comparaciones múltiples no se muestran en ninguna tabla debido a la gran cantidad de datos generados. No obstante, en el texto se citan y comentan los resultados de este tipo de pruebas en los casos más significativos.

6.3. RESULTADOS

6.3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS MINEROS UTILIZADOS

6.3.1.1. Características generales

En la Tabla 6.4 se observan las características generales de los residuos mineros utilizados en este trabajo. Para todos los parámetros, la prueba de la U de Mann-Whitney mostró diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los residuos del Carmolí y Lo Poyo. El primero de ellos presentó un pH básico (7.85 ± 0.20), textura franca y un contenido en carbonato cálcico elevado ($42.53 \pm 19.52 \text{ g kg}^{-1}$). Por contra, el segundo presentó un pH ácido (6.28 ± 0.63), textura franco-arenosa y contenido de carbonato cálcico no detectable. En los dos residuos la conductividad eléctrica fue muy elevada y el contenido de nutrientes (nitrógeno y fósforo totales) muy escaso, mostrando el residuo del Carmolí los valores más elevados para los tres parámetros.

Tabla 6.4. Características de los dos tipos de residuos usados en el experimento de invernadero. Para cada parámetro, diferentes letras indican diferencias significativas entre ambos residuos; $n = 3$ a 9 (U de Mann-Whitney, $p < 0.05$). (DE = desviación estándar; CE = conductividad eléctrica; n.d. = no detectado).

Parámetro	Procedencia del residuo	
	Marina del Carmolí (media \pm DE)	Saladar de Lo Poyo (media \pm DE)
pH	7.85 ± 0.20 a	6.28 ± 0.63 b
CE (dS m^{-1})	42.05 ± 5.20 a	37.25 ± 8.32 b
Nitrógeno total (g kg^{-1})	0.64 ± 0.13 a	0.37 ± 0.04 b
Fósforo total (g kg^{-1})	0.33 ± 0.12 a	0.12 ± 0.02 b
Arena (%)	47.74 ± 3.43 a	83.79 ± 0.19 b
Limo (%)	39.08 ± 4.47 a	11.65 ± 0.23 b
Arcilla (%)	13.18 ± 4.22 a	4.56 ± 0.04 b
Carbonato cálcico (g kg^{-1})	42.53 ± 19.52	n.d.

6.3.1.2. Metales pesados y arsénico

En la Tabla 6.5 se observan los contenidos totales de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe, en los dos tipos de residuos mineros. Para todos los elementos menos para el Pb, la prueba de la U de Mann-Whitney indicó la existencia de diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los residuos del Carmolí y Lo Poyo, presentando el primero de ellos los valores más elevados, menos para el Fe.

Tabla 6.5. Contenidos totales de metales pesados y As, en los dos tipos de residuos usados en el experimento de invernadero. Para cada parámetro, diferentes letras indican diferencias significativas entre ambos residuos; n = 8 (U de Mann-Whitney, $p < 0.05$). (DE = desviación estándar).

Parámetro	Procedencia del residuo	
	Marina del Carmolí (media \pm DE)	Saladar de Lo Poyo (media \pm DE)
As-total (mg kg ⁻¹)	322 \pm 31 a	230 \pm 18 b
Cd-total (mg kg ⁻¹)	29 \pm 11 a	10 \pm 1 b
Cu-total (mg kg ⁻¹)	125 \pm 27 a	62 \pm 10 b
Mn-total (g kg ⁻¹)	2.9 \pm 0.7 a	2.1 \pm 0.4 b
Pb-total (g kg ⁻¹)	3.6 \pm 0.8 a	3.5 \pm 0.2 a
Zn-total (g kg ⁻¹)	14.4 \pm 4.6 a	6.3 \pm 0.7 b
Fe-total (g kg ⁻¹)	138 \pm 18 a	165 \pm 12 b

El fraccionamiento de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe realizado en los dos tipos de residuos mineros puede observarse en las Figura 6.2.

El **As** se encontró asociado principalmente a la fracción silicatos, tanto en el residuo del Carmolí (72.70 %) como de Lo Poyo (86.73 %), seguida a continuación por la fracción pirita (15.08 %), reactiva (8.62 %) y residual (3.07 %) en el Carmolí, y en Lo Poyo con el orden contrario (reactiva: 7.18 % y pirita: 4.15 %). En ambos residuos la fracción de As ligada a la materia orgánica fue mínima (Carmolí: 0.52 % y Lo Poyo: 1.03 %), así como la fracción residual en Lo Poyo (0.91 %).

Para **Pb y Fe**, al igual que para el As, la fracción más abundante correspondió a los silicatos (Pb Carmolí: 67.22 % y Pb Lo Poyo: 68.37 %; Fe Carmolí: 58.73 % y Fe Lo Poyo: 79.72 %), seguida de la fracción reactiva (Pb Carmolí: 31.92 % y Pb Lo Poyo: 31.23 %; Fe Carmolí: 33.27 % y Fe Lo Poyo: 18.51 %). El resto de fracciones representaron un porcentaje mínimo del total (< 1%), excepto el Fe en la fracción pirita de ambos residuos (Carmolí: 6.10 % y Lo Poyo: 1.46 %) y en la fracción residual del Carmolí (1.85 %).

Sin embargo, para **Cd, Mn y Zn** la fracción más abundante fue claramente la reactiva (Cd Carmolí: 94.19 % y Cd Lo Poyo: 73.75 %; Mn Carmolí: 87.60 % y Mn Lo Poyo: 70.20 %, Zn Carmolí: 88.93 % y Zn Lo Poyo: 58.92 %), y a continuación los silicatos (Cd Carmolí: 5.27 % y Cd Lo Poyo: 23.50 %; Mn Carmolí: 12.05 % y Mn Lo Poyo: 29.35 %, Zn Carmolí: 10.82 % y Zn Lo Poyo: 39.92 %). Para estos tres elementos

las fracciones materia orgánica y pirita representaron un porcentaje ínfimo respecto al total ($< 1\%$), excepto el Cd en la fracción pirita en las macetas de Lo Poyo (1.56 %).

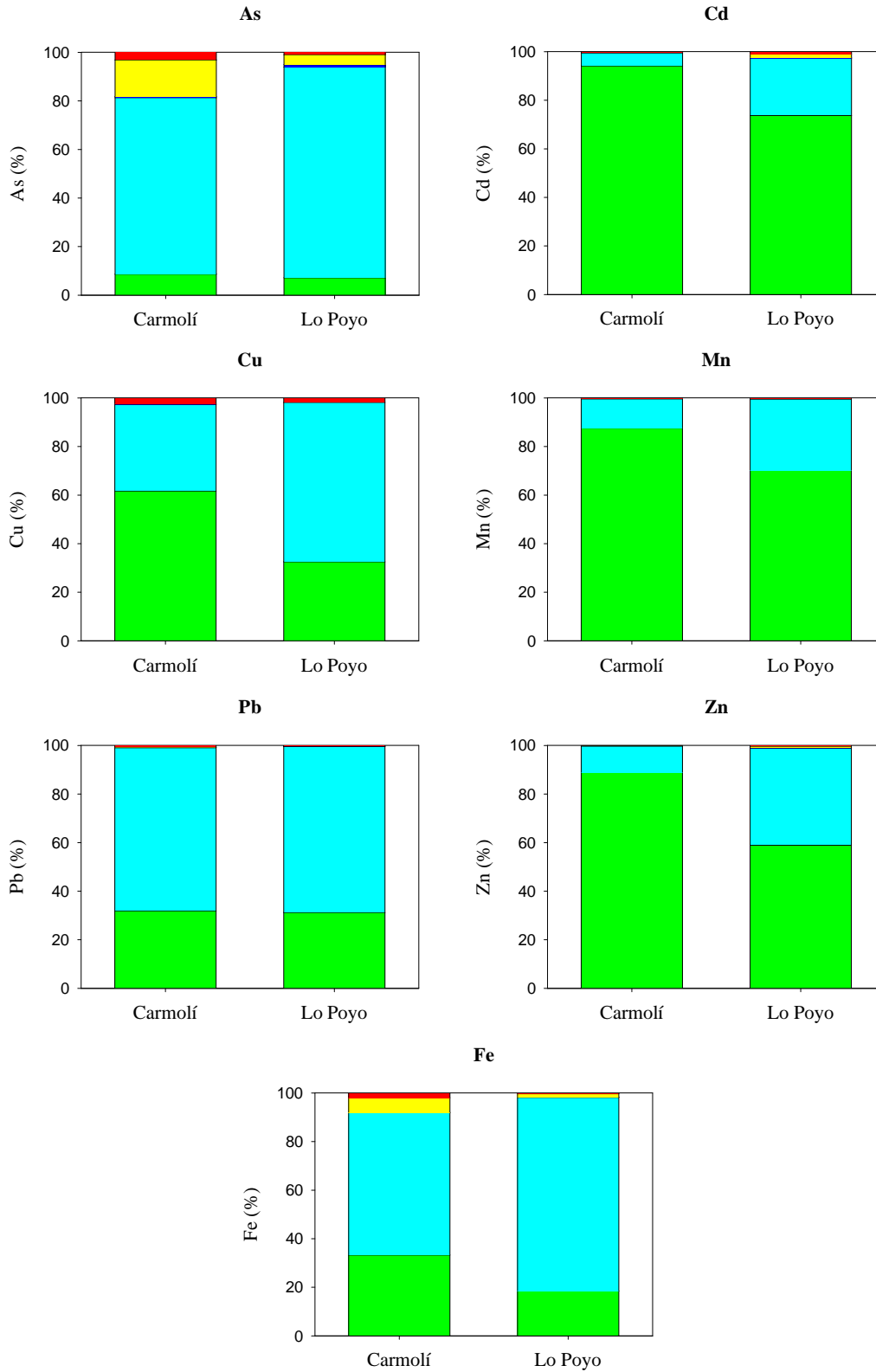


Figura 6.2. Fraccionamiento de As, Cd, Cu y Mn en los residuos mineros procedentes del Carmolí y Lo Poyo (con *Sarcocornia fruticosa*, *Phragmites australis* o sin planta). (■) Fracción reactiva. (■) Fracción silicatos. (■) Fracción materia orgánica. (■) Fracción pirita. (■) Fracción residual.

Respecto al **Cu**, en el residuo procedente del Carmolí la fracción más abundante fue la reactiva (61.70 %), seguida de los silicatos (35.58 %) y la residual (2.32), mientras que en Lo Poyo el orden fue el inverso (silicatos: 65.65 %, reactiva: 32.53 % y residual: 1.82). Igual que para Cd, Mn, Pb, Zn y Fe, el porcentaje de Cu en las fracciones materia orgánica y pirita fue muy escaso, menor de un 1 % en todos los casos.

El orden general de abundancia relativa de los diferentes elementos fue el siguiente para la fracción reactiva: Cd > Zn > Mn > Cu > Fe > Pb > As (Carmolí), Cd > Mn > Zn > Cu > Pb > Fe > As (Lo Poyo), y para la fracción silicatos: As > Pb > Fe > Cu > Mn > Zn > Cd (Carmolí), As > Cu > Fe > Pb > Zn > Mn > Cd (Lo Poyo). En las fracciones materia orgánica, pirita y residual, como se ha comentado más arriba, el porcentaje de elementos fue mínimo; no obstante, sí se observó que en la fracción pirita de ambos residuos el elemento más abundante fue el Fe.

6.3.2. EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL REDOX Y EL pH

Respecto al tratamiento de **inundación continua**, en el primer muestreo (día 1 de inundación) el Eh presentó valores é + 250 mV en el Carmolí, cayendo, hacia la sexta semana, hasta é - 50 mV para las macetas con *Sarcocornia fruticosa* y sin planta, y hasta é + 50 mV para las macetas con *Phragmites australis* (Figura 6.3). A pesar de ello, la prueba de efectos inter-sujetos determinó que no había diferencias significativas entre los tres tipos de macetas ($p = 0.100$) (Tabla 6.6). En Lo Poyo inicialmente el Eh fue de é + 350 mV, con una disminución más progresiva sin llegar a bajar de los + 100 mV (Figura 6.3). En este segundo caso tampoco se detectaron diferencias significativas entre las macetas con *S. fruticosa*, *P. australis* y sin vegetación (prueba de efectos inter-sujetos, $p = 0.091$) (Tabla 6.6). Durante el periodo de secado el Eh mostró un cierto incremento en las macetas con planta, no así para los residuos sin vegetación. No obstante, el incremento del Eh en las macetas con vegetación durante el periodo de secado no fue significativo respecto a los niveles de este parámetro en el periodo de inundación, como demostraron las comparaciones múltiples por pares ($p = 1.000$).

El análisis de medidas repetidas mostró que, tanto en las macetas del Carmolí como de Lo Poyo, la interacción tiempo*especie no fue significativa para este

parámetro ($p = 0.077$ Carmolí, $p = 0.371$ Lo Poyo), es decir, que en los tres tipos de macetas la evolución del Eh fue similar a lo largo del experimento. Sin embargo, el efecto del tiempo por sí solo sí fue significativo en las macetas sin vegetación de los dos residuos ($p = 0.032$ Carmolí, $p = 0.044$ Lo Poyo) y en las de carrizo con residuo procedente del saladar de Lo Poyo ($p = 0.023$) (Tabla 6.6).

En cuanto a la evolución del pH en el tratamiento de inundación continua, este parámetro aumentó progresivamente desde ligeramente ácido (6.0-6.5) hasta estabilizarse entorno a 7.0-7.5 en las macetas de Lo Poyo, con el residuo sin vegetación siempre por encima de las macetas con planta (Figura 6.4); de hecho, la prueba de efectos inter-sujetos determinó que el efecto de la especie era significativo ($p = 0.001$; Tabla 6.6) y las comparaciones múltiples *post-hoc* demostraron que esas diferencias se presentaban entre las macetas con y sin vegetación. En el Carmolí (inicialmente pH é 8.0), este parámetro fluctuó entorno a 7.5 para *Sarcocornia fruticosa* (tras un descenso inicial) y alrededor de 8.0 para carrizo y residuo sin vegetación (tras un ascenso inicial para este último caso, que provocó que sus niveles fueran ligeramente superiores a los de carrizo, como ocurría en las macetas de Lo Poyo) (Figura 6.4). De hecho, la prueba de efectos inter-sujetos determinó que había diferencias significativas entre macetas con diferentes especies ($p = 0.000$; Tabla 6.6), y las comparaciones múltiples *post-hoc* demostraron que éstas se presentaron únicamente entre las macetas sin vegetación y con *S. fruticosa*.

Para este parámetro, el procedimiento ANOVA de medidas repetidas determinó que en las macetas del Carmolí la interacción tiempo*especie se encontraba en el límite de la significación ($p = 0.051$), sin embargo, este efecto no se presentó en las macetas de Lo Poyo ($p = 0.522$). Por otro lado, en los dos tipos de residuos la evolución temporal no fue significativa (prueba de efectos intra-sujetos tiempo: $p > 0.055$ para el Carmolí, $p > 0.066$ para Lo Poyo) (Tabla 6.6).

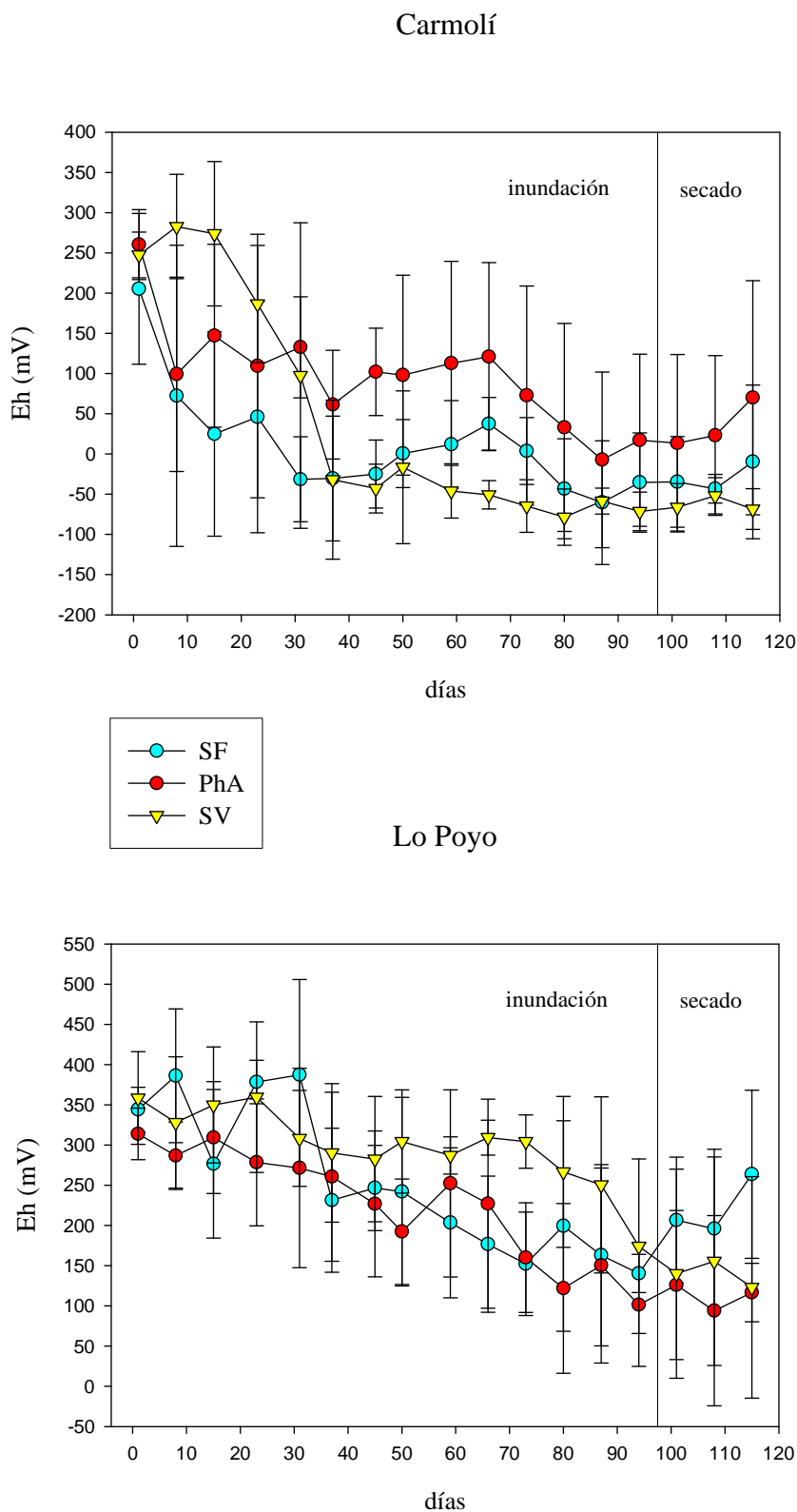


Figura 6.3. Evolución del Eh en las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

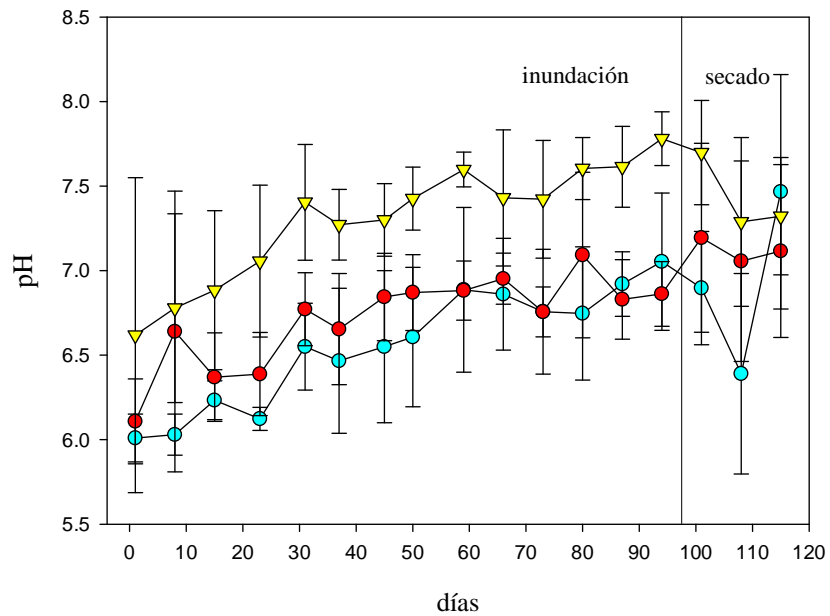
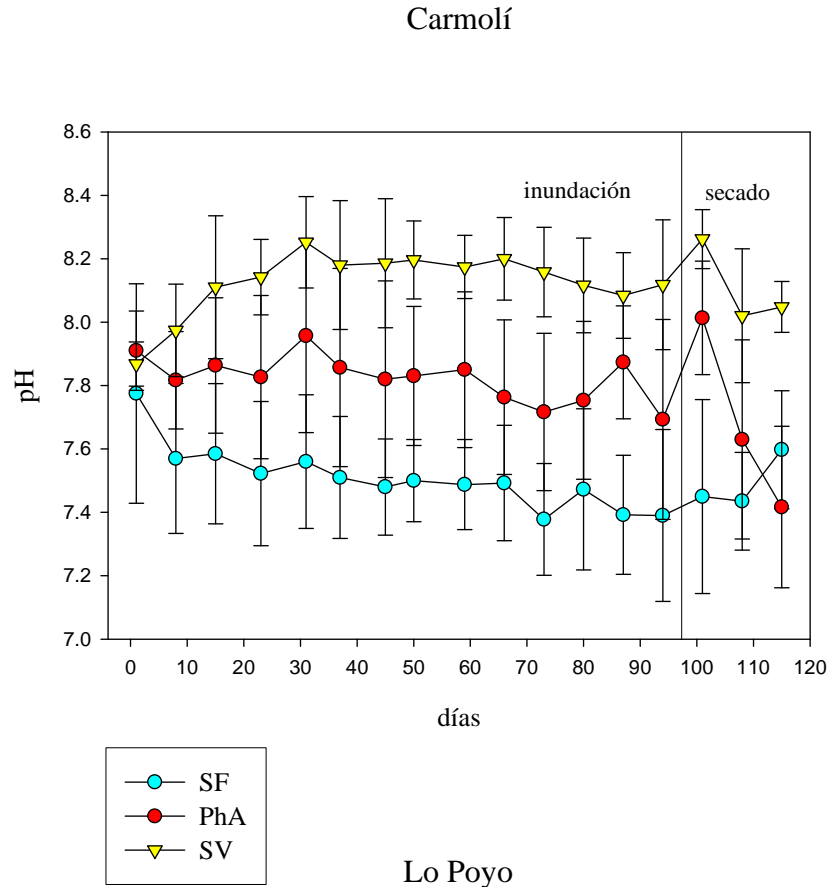


Figura 6.4. Evolución del pH en las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

Tabla 6.6. Resultados del ANOVA de medidas repetidas para el Eh y el pH aplicado a los dos tipos de residuos mineros (CAR = residuo procedente de la Marina del Carmolí, POY = residuo procedente del saladar de Lo Poyo) y a los tres tipos de macetas (SF = *Sarcocornia fruticosa*, PhA = *Phragmites australis* y SV = residuo sin vegetación) del tratamiento de inundación permanente. El valor entre paréntesis representa el nivel crítico p (S = efecto significativo, NS = efecto no significativo). Los efectos significativos se muestran en negrita.

Parámetro	Residuo	Especie	Tiempo			Tiempo*Especie
			SF	PhA	SV	
Eh	CAR	NS (0.100)	NS (0.061)	NS (0.418)	S (0.032)	NS (0.077)
	POY	NS (0.091)	NS (0.188)	S (0.023)	S (0.044)	NS (0.371)
pH	CAR	S (0.000)	NS (0.382)	NS (0.215)	NS (0.055)	NS (0.051)
	POY	S (0.001)	NS (0.155)	NS (0.095)	NS (0.066)	NS (0.522)

En el tratamiento de **alternancia de condiciones de inundación-deseccación**, al inicio del experimento el Eh presentó valores de $\epsilon + 200$ mV en el Carmolí, para disminuir a valores entorno a 0 mV al final de los meses de inundación para *S. fruticosa* y residuo sin vegetación, y entre + 100 mV y + 300 mV para *P. australis*. Desde el inicio del periodo de inundación el Eh en las macetas con carrizo se encontró por encima del de las macetas sin vegetación o con *S. fruticosa*. En los periodos de secado el Eh aumentó, igualándose en las macetas con planta entorno a valores entre + 150 mV y + 250 mV al final de estos periodos, quedando el residuo sin vegetación siempre por debajo (Figura 6.5). En las macetas con residuo de Lo Poyo (valor inicial $\epsilon + 350$ mV) el Eh apenas bajó de los + 200 mV en las fases de inundación, por lo que las diferencias con los periodos de secado fueron menos evidentes (Figura 6.5).

Para este tratamiento de hidromorfía, la evolución del pH fue similar, en los dos tipos de residuos, a la descrita para el tratamiento de inundación continua, sin detectarse una tendencia distinta durante los periodos de secado. En el tercer periodo de inundación los valores de pH en los tres tipos de macetas se igualaron completamente alrededor de 8.0 (Figura 6.6).

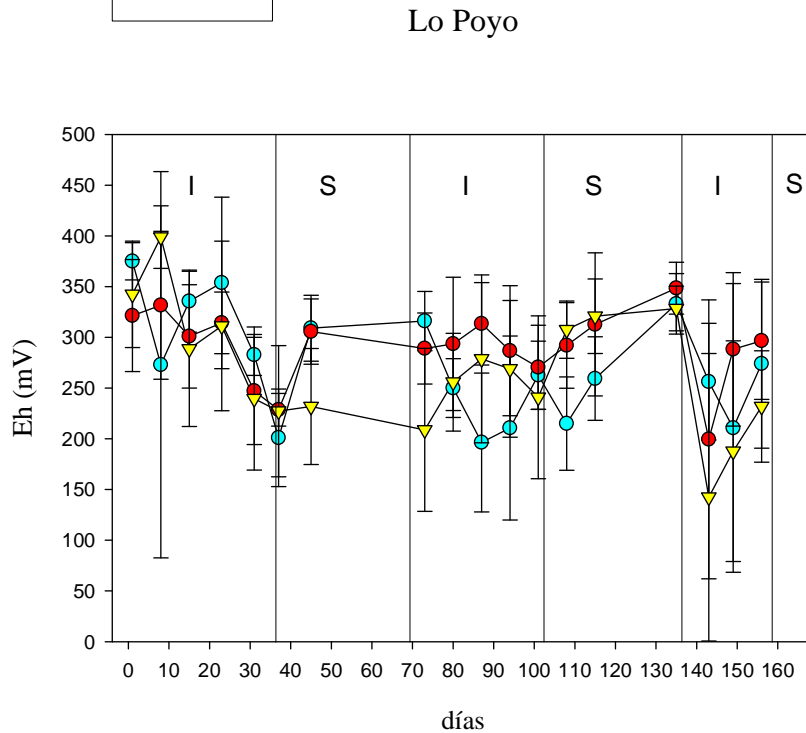
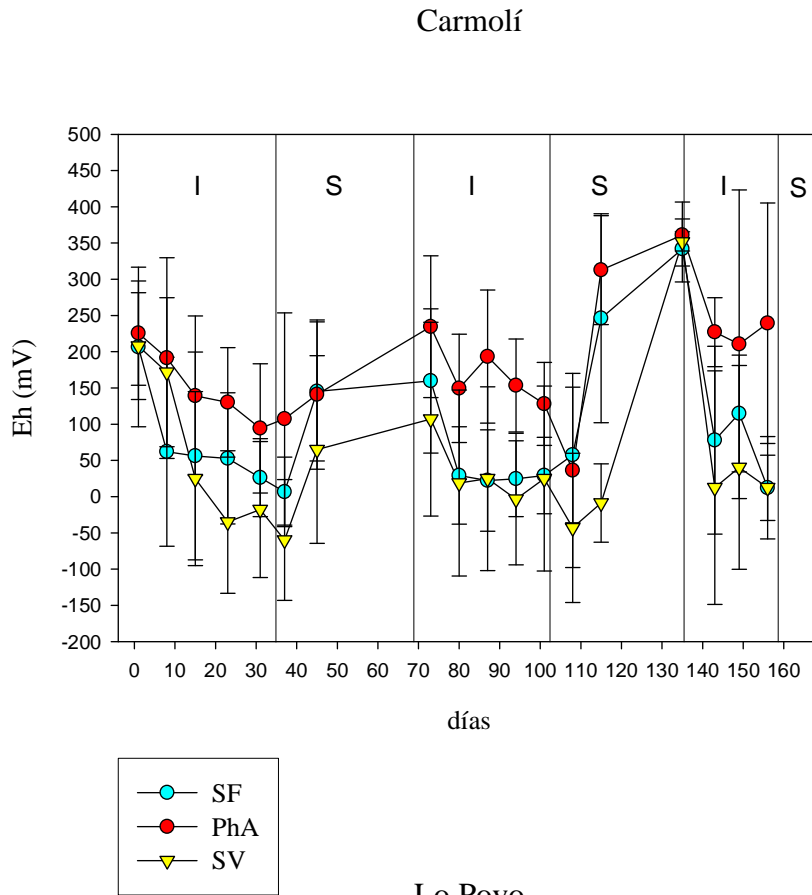


Figura 6.5. Evolución del Eh en las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). En el último periodo de secado no hay datos pues el contenido de agua de las macetas era tan escaso que impedía una correcta medida de los electrodos. Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

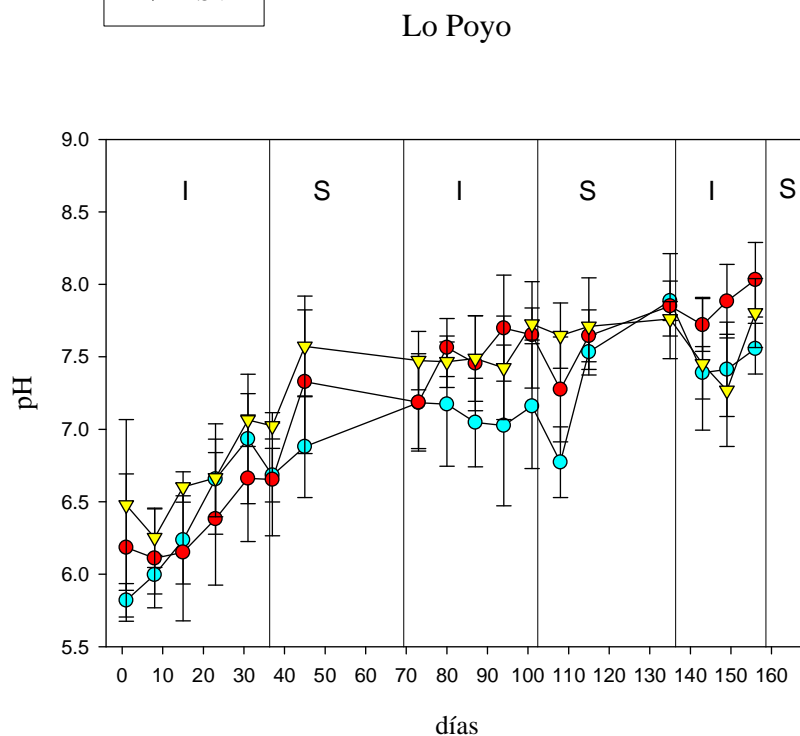
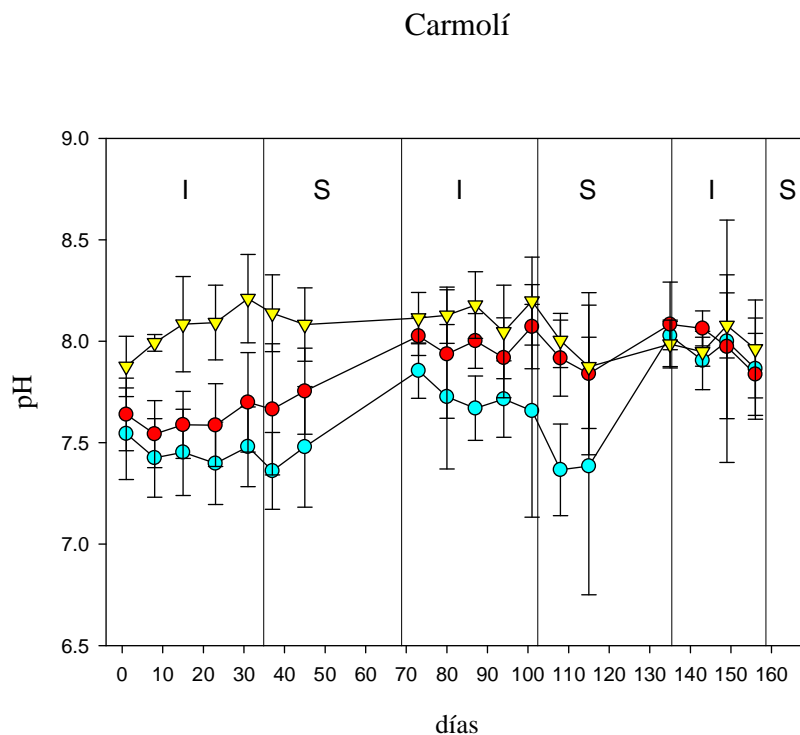


Figura 6.6. Evolución del pH en las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). En el último periodo de secado no hay datos pues el contenido de agua de las macetas era tan escaso que impedía una correcta medida de los electrodos. Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar ($n = 3$ a 5).

6.3.3. EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE CARBONO ORGÁNICO EN LAS MACETAS

En el tratamiento de **inundación continua**, tanto en las macetas del Carmolí como de Lo Poyo, se observó una disminución progresiva de la concentración de carbono orgánico disuelto (**COD**) en la solución extraída de las macetas (Figura 6.7). De hecho, en ambos casos la interacción tiempo*especie no fue significativa ($p = 0.065$ Carmolí, $p = 0.054$ Lo Poyo; Tabla 6.7), luego en los tres tipos de macetas la evolución del COD fue similar. Inicialmente, los niveles de COD en las macetas del Carmolí fueron significativamente superiores a los de Lo Poyo (U de Mann-Whitney, $p < 0.034$: máximo en el Carmolí de $75.89 \pm 11.44 \text{ mg L}^{-1}$ para *S. fruticosa* en el primer muestreo - día 1 del experimento-; máximo en Lo Poyo de $38.13 \pm 5.84 \text{ mg L}^{-1}$ también para *S. fruticosa* en el día 1), a excepción de las macetas con carrizo (U de Mann-Whitney, $p = 0.053$); sin embargo, al finalizar el experimento, los niveles de COD en las macetas con vegetación fueron similares entre los dos tipos de residuos mineros, sin detectarse diferencias significativas (U de Mann-Whitney, $p > 0.480$; COD é $15\text{-}20 \text{ mg L}^{-1}$), de forma contraria a las macetas sin vegetación, donde sí se encontraron diferencias significativas entre los dos tipos de residuos en el punto final (U de Mann-Whitney, $p = 0.016$: residuo sin vegetación Carmolí muestreo 17 -día 115 del experimento-; $18.76 \pm 3.09 \text{ mg L}^{-1}$; residuo sin vegetación Lo Poyo día 115: $11.57 \pm 2.71 \text{ mg L}^{-1}$).

Dentro de cada residuo, la prueba de efectos inter-sujetos, es decir, cuando se consideran los datos de cada especie como un conjunto, demostró que el efecto de éstas no fue significativo ($p = 0.238$ Carmolí, $p = 0.739$ Lo Poyo; Tabla 6.7), luego no hubo diferencias entre las macetas con *S. fruticosa*, *P. australis* o sin vegetación ni para el Carmolí ni para Lo Poyo.

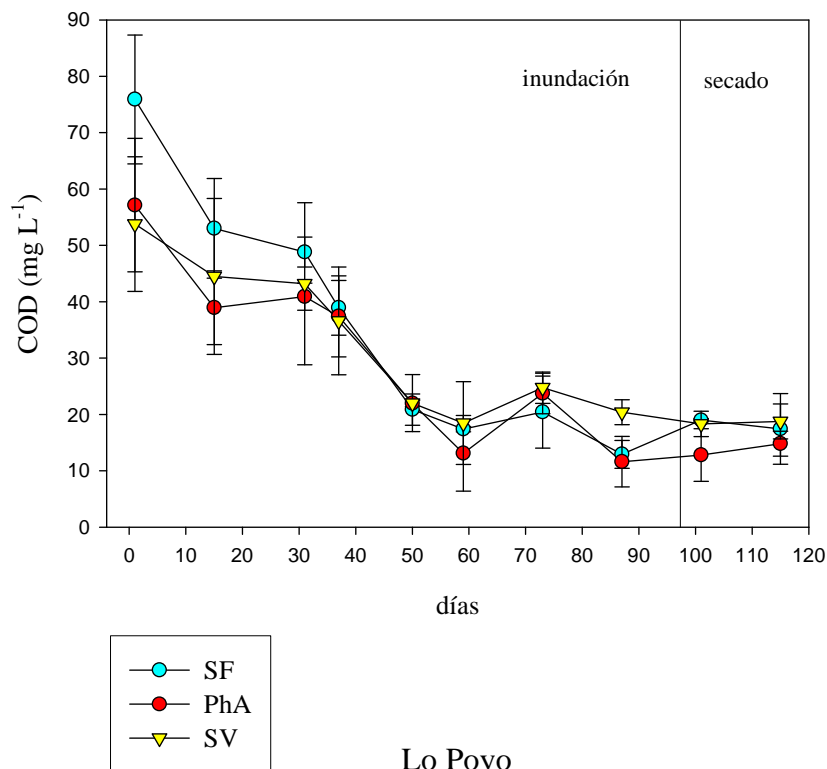
Tabla 6.7. Resultados del ANOVA de medidas repetidas para los niveles de COD, aplicado a los dos tipos de residuos mineros (CAR = residuo procedente de la Marina del Carmolí, POY = residuo procedente del saladar de Lo Poyo) y a los tres tipos de macetas (SF = *Sarcocornia fruticosa*, PhA = *Phragmites australis* y SV = sin vegetación) del tratamiento de inundación permanente. El valor entre paréntesis representa el nivel crítico p (S = efecto significativo, NS = efecto no significativo). Los efectos significativos se muestran en negrita.

Parámetro	Residuo	Especie	Tiempo			Tiempo*Especie
			SF	PhA	SV	
COD	CAR	NS (0.238)	S (0.006)	S (0.042)	S (0.015)	NS (0.065)
	POY	NS (0.739)	S (0.049)	S (0.013)	S (0.036)	NS (0.054)

En el **tratamiento de inundación alternante** se observó también una disminución progresiva en los niveles de **COD**, con concentraciones generalmente superiores en las macetas del Carmolí (máximo en el Carmolí de $60.97 \pm 31.79 \text{ mg L}^{-1}$ para el residuo sin vegetación en el día 1; máximo en Lo Poyo de $48.29 \pm 15.14 \text{ mg L}^{-1}$ para *Phragmites australis* en el día 1) (Figura 6.8). Al final del experimento los niveles fueron muy parecidas para los tres tipos de macetas ($\approx 20 \text{ mg L}^{-1}$). Sin embargo, en este caso, se detectaron picos de COD en la solución coincidiendo con el inicio de nuevos ciclos de inundación, principalmente en las macetas de *S. fruticosa* con residuo procedente de Lo Poyo, donde se alcanzaron valores superiores a los iniciales (muestreo 21 -día 143 del experimento-: $47.06 \pm 17.51 \text{ mg L}^{-1}$).

[el texto continua en la página 341]

Carmolí



Lo Poyo

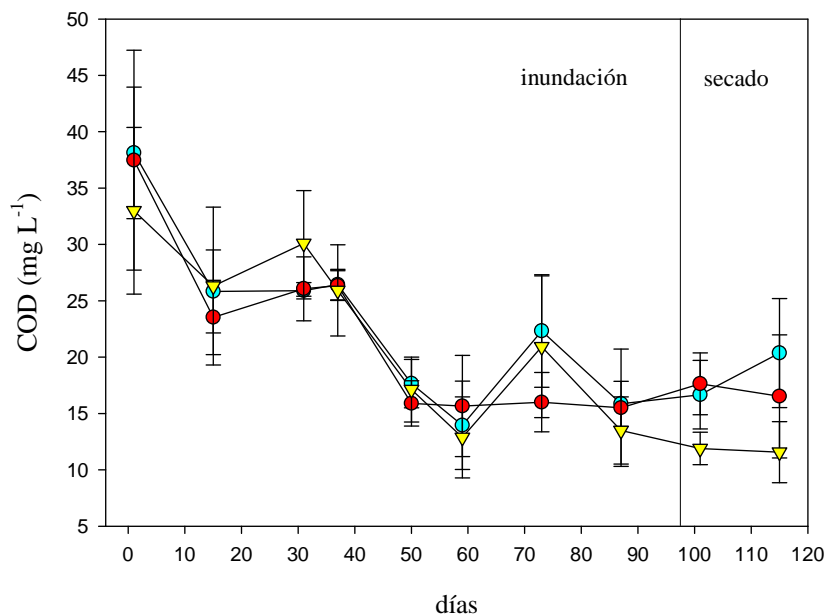
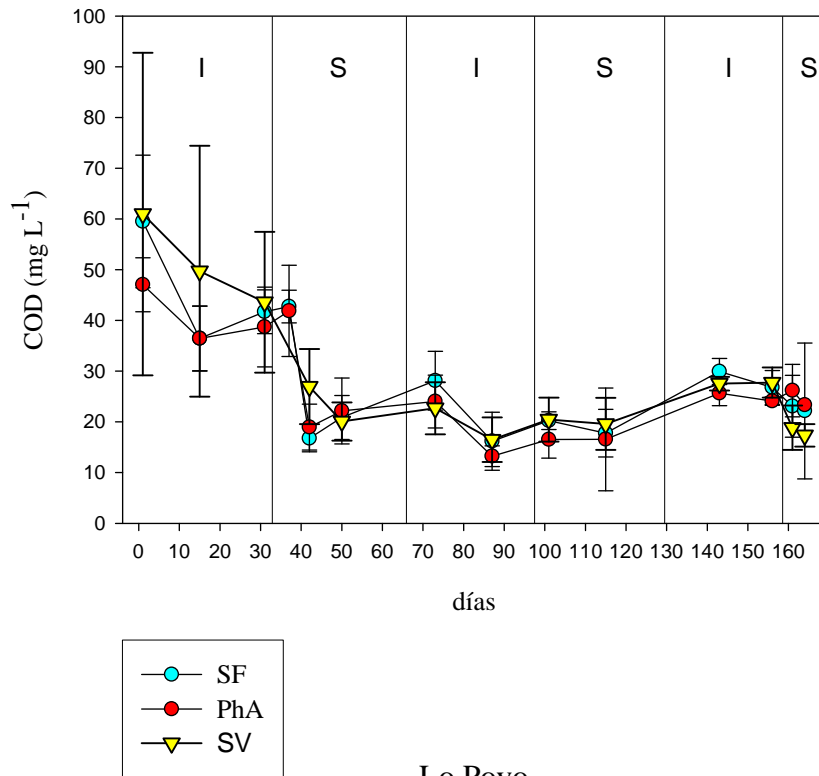


Figura 6.7. Evolución de los niveles de carbono orgánico disuelto (COD) en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

Carmolí



Lo Poyo

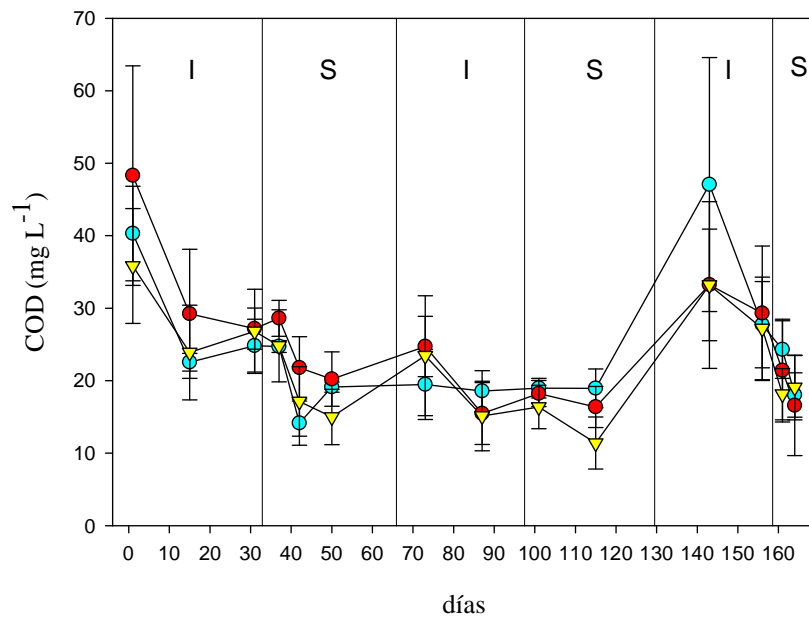


Figura 6.8. Evolución de los niveles de carbono orgánico disuelto (COD) en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia frutescens*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

En cuanto al **carbono orgánico total (COT)** (Figura 6.9), antes de iniciar la inundación los niveles en el residuo del Carmolí fueron muy superiores a los que presentó el residuo de Lo Poyo (Carmolí é 12-13 g kg⁻¹; Lo Poyo é 3-4 g kg⁻¹).

En el **tratamiento de inundación continua** (Figura 6.9), para las macetas del Carmolí con y sin vegetación, el contenido de COT fue menor al final del experimento, aunque la disminución fue significativa únicamente para las macetas con carrizo (U de Mann-Whitney, $p < 0.05$) debido a la alta variabilidad en los datos. Sin embargo, en las macetas de Lo Poyo no hubo diferencias en el contenido de COT, ni visualmente ni estadísticamente, entre el inicio y el final del experimento.

Por otro lado, la evolución del contenido de COT en los residuos sometidos al **tratamiento de inundación alternante** fue similar a la inundación continua (Figura 6.9), con disminuciones no significativas en los tres tipos de macetas del Carmolí y una tendencia no definida en las macetas de Lo Poyo.

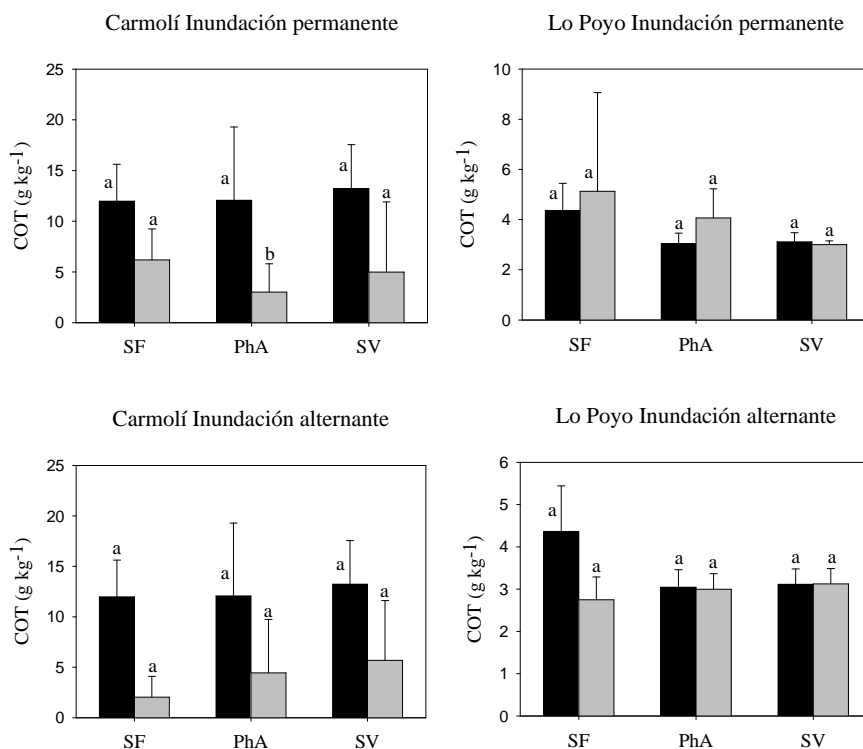


Figura 6.9. Contenido de COT en los dos tipos de residuos al inicio y al final de ambos tratamientos de hidromorfía. Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n = 3 a 5). Para cada especie diferentes letras indican diferencias significativas (U de Mann-Whitney, $p < 0.05$). (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación).

6.3.4. METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LA SOLUCIÓN EXTRAÍDA DE LAS MACETAS

El orden general de abundancia de los elementos en la solución extraída de las macetas fue el siguiente: (a) Carmolí: $Mn > Zn > Fe > Cd > Pb$ y/o $Cu > As$, (b) Lo Poyo: $Mn > Zn > Cd > Fe > Pb > Cu > As$.

Los metales Cd, Mn, Pb y Zn presentaron concentraciones significativamente mayores en las macetas con residuo de Lo Poyo respecto a las del Carmolí (prueba de efectos inter-sujetos residuo, $p = 0.000$). Sin embargo, los niveles de As, Cu y Fe fueron significativamente mayores en las macetas del Carmolí (prueba de efectos inter-sujetos residuo, $p < 0.017$) que en las de Lo Poyo.

Los comportamientos del **Cd, Pb y Zn** fueron similares (Figuras 6.10 a 6.15). En el **tratamiento de inundación continua**, para el residuo del Carmolí, se observó una disminución progresiva de los niveles de los tres metales en la solución extraída de las macetas mientras éstas permanecían inundadas, para volver a aumentar en el periodo de secado. Sin embargo, dichos incrementos no fueron significativos para ninguno de los tres tipos de macetas (comparaciones múltiples por pares, $p = 1.000$), a excepción del Pb en las macetas sin vegetación ($p < 0.044$). En este tipo de residuo las mayores concentraciones de Cd, Pb y Zn se encontraron generalmente en las macetas con *S. fruticosa* (día 1: $86.22 \pm 36.46 \mu g L^{-1}$ Cd, $35.94 \pm 7.13 \mu g L^{-1}$ Pb, $6.90 \pm 2.26 mg L^{-1}$ Zn), seguida de *P. australis* (día 1: $31.24 \pm 10.42 \mu g L^{-1}$ Cd, $16.26 \pm 0.71 \mu g L^{-1}$ Pb, $2.42 \pm 0.49 mg L^{-1}$ Zn) y/o del residuo sin vegetación (día 1: $30.95 \pm 16.14 \mu g L^{-1}$ Cd, $13.99 \pm 4.22 \mu g L^{-1}$ Pb, $0.91 \pm 0.32 mg L^{-1}$ Zn). No obstante, las comparaciones múltiples *post-hoc*, que toman en conjunto todos los datos de cada especie, determinaron que para el Cd no había diferencias entre las especies, para el Zn solamente entre las macetas con *S. fruticosa* y sin vegetación, y para Pb de *S. fruticosa* con las otras dos.

En las macetas de Lo Poyo sometidas a inundación permanente, se observó una disminución progresiva y continua de los niveles de Cd, Pb y Zn, comportamiento que no se modificó, al menos de forma evidente, en el periodo final de secado. En este tipo

de residuo las concentraciones más elevadas de los tres elementos citados se presentaron en la solución extraída de las macetas sin vegetación (día 1: $1742.72 \pm 932.04 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd, $192.26 \pm 124.24 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb, $185.83 \pm 116.84 \text{mg L}^{-1}$ Zn), aunque se observó una tendencia a que los niveles se igualasen a los de las macetas con planta hacia el final del experimento. En este caso, las comparaciones múltiples *post-hoc* mostraron diferencias significativas únicamente entre las macetas con carrizo y sin vegetación para el Cd, y entre *S. fruticosa* y carrizo para el Zn.

La ausencia, para todos los elementos, de diferencias significativas en la mayoría de los casos fue en parte una consecuencia de la alta variabilidad en los niveles de metales solubles, especialmente para el Fe, como se comentará posteriormente.

Para el Cd y el Zn la prueba de efectos intra-sujetos determinó que la interacción tiempo*especie fue significativa en los dos tipos de residuos usados (Tabla 6.8), lo que indica que la evolución de los niveles de Cd y Zn en la solución extraída de las macetas fue diferente dependiendo de la especie (*S. fruticosa*, *P. australis* o macetas sin vegetación). Sin embargo, la interacción no fue significativa para el Pb, luego para este metal la evolución fue independiente de la especie (Tabla 6.8).

Tabla 6.8. Resultados del ANOVA de medidas repetidas para los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe solubles, aplicado a los dos tipos de residuos mineros (CAR = residuo procedente de la Marina del Carmolí, POY = residuo procedente del saladar de Lo Poyo) y a los tres tipos de macetas (SF = *Sarcocornia fruticosa*, PhA = *Phragmites australis* y SV = sin vegetación) del tratamiento de inundación permanente. El valor entre paréntesis representa el nivel crítico p (S = efecto significativo, NS = efecto no significativo). Los efectos significativos se muestran en negrita.

Parámetro	Residuo	Especie	Tiempo			Tiempo*Especie
			SF	PhA	SV	
As	CAR	NS (0.183)	S (0.012)	NS (0.358)	NS (0.131)	NS (0.262)
	POY	NS (0.847)	S (0.049)	NS (0.222)	NS (0.090)	NS (0.797)
Cd	CAR	S (0.003)	S (0.046)	NS (0.136)	S (0.044)	S (0.037)
	POY	S (0.013)	S (0.010)	S (0.024)	S (0.015)	S (0.015)
Cu	CAR	S (0.011)	S (0.027)	S (0.018)	S (0.003)	S (0.000)
	POY	NS (0.354)	S (0.045)	S (0.001)	S (0.002)	NS (0.370)
Mn	CAR	NS (0.583)	NS (0.081)	S (0.046)	S (0.029)	NS (0.119)
	POY	NS (0.473)	S (0.035)	S (0.020)	S (0.012)	NS (0.598)
Pb	CAR	S (0.000)	S (0.091)	NS (0.280)	S (0.014)	NS (0.138)
	POY	NS (0.225)	NS (0.099)	S (0.022)	S (0.019)	NS (0.124)
Zn	CAR	S (0.002)	NS (0.101)	NS (0.186)	S (0.023)	NS (0.055)
	POY	S (0.027)	S (0.043)	S (0.018)	S (0.029)	S (0.035)
Fe	CAR	NS (0.129)	S (0.036)	NS (0.342)	NS (0.099)	NS (0.073)
	POY	NS (0.258)	NS (0.375)	NS (0.256)	NS (0.061)	NS (0.271)

En el **tratamiento de inundación alternante**, el comportamiento de **Cd**, **Pb** y **Zn** fue similar al descrito para el tratamiento de inundación continua, tanto en un tipo de residuo como en otro. Es decir, en las macetas del Carmolí disminución de las concentraciones en los periodos de inundación y aumento en los periodos de secado, y en el residuo de Lo Poyo, descenso progresivo independiente del estado de inundación de la maceta.

El **Fe** presentó un comportamiento diferente al del resto de metales comentados más arriba, así como una variabilidad en las concentraciones mucho mayor. Para el tratamiento de **inundación continua** (Figura 6.16), inicialmente se observó un aumento de la cantidad de Fe disuelto en los dos tipos de residuos, llegando a un máximo (no significativamente superior al resto de medidas temporales) en la quinta semana de muestreo -día 31 del experimento- (en las macetas del Carmolí por ejemplo: *S. fruticosa* $3924 \pm 1666 \mu\text{g L}^{-1}$, *P. australis* $2929 \pm 3722 \mu\text{g L}^{-1}$, residuo sin vegetación $347 \pm 116 \mu\text{g L}^{-1}$); sin embargo, a partir de ese momento, los niveles en la solución edáfica de este elemento disminuyeron progresivamente, tendencia que se mantuvo en las macetas del Carmolí y de Lo Poyo durante el periodo de secado. En los dos tipos de residuos los niveles más bajos de Fe soluble se encontraron generalmente en las macetas sin planta, sin embargo, la prueba de efectos intersujetos indicó que el efecto de la especie no fue significativo, tanto para las macetas del Carmolí ($p = 0.129$) como de Lo Poyo ($p = 0.258$) (Tabla 6.8), luego, en términos estadísticos, las concentraciones de Fe soluble fueron similares entre los tres tipos de macetas para los dos residuos usados.

Para este metal la interacción tiempo*especie resultó no significativa en los dos tipos de residuos (Carmolí: $p = 0.073$, Lo Poyo: $p = 0.271$; Tabla 6.8), lo que indica que la evolución de los niveles de Fe fue similar independientemente del tipo de maceta (*S. fruticosa*, *P. australis* o residuo sin vegetación).

En las macetas sometidas al **tratamiento de inundación alternante** se observaron, para ambos residuos y a pesar de la alta variabilidad, picos de **Fe** soluble coincidentes generalmente con los periodos de inundación, y descensos marcados en los diferentes periodos de secado (Figura 6.17). En esta hidromorfía, los niveles más bajos de Fe soluble se encontraron nuevamente en las macetas sin vegetación.

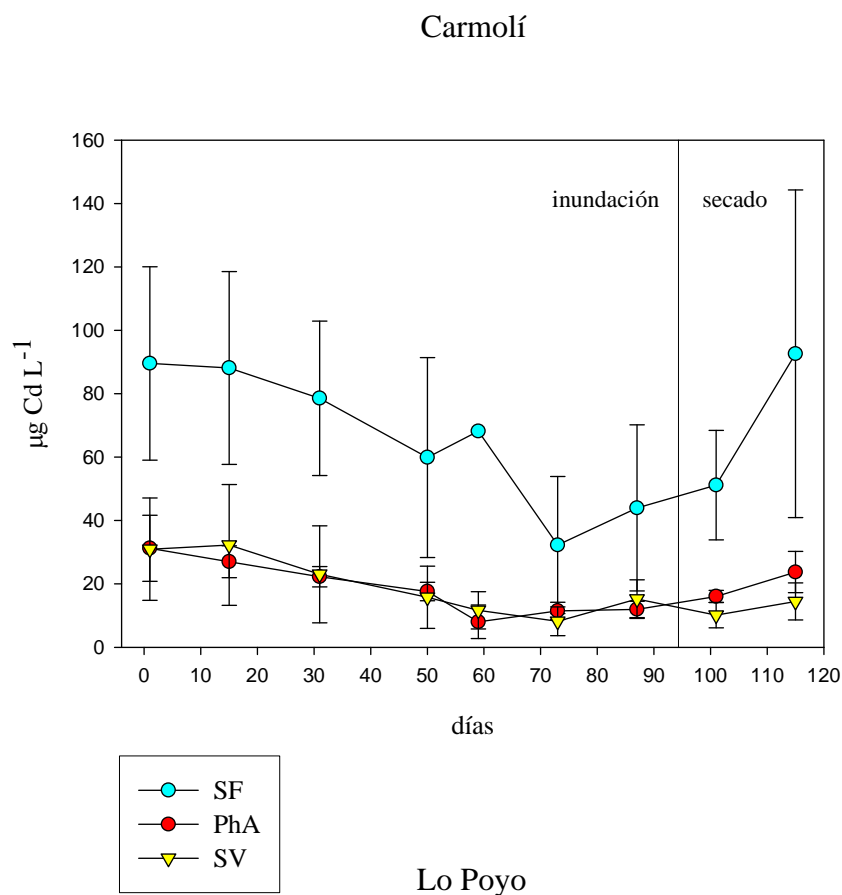


Figura 6.10. Evolución de los niveles de Cd en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

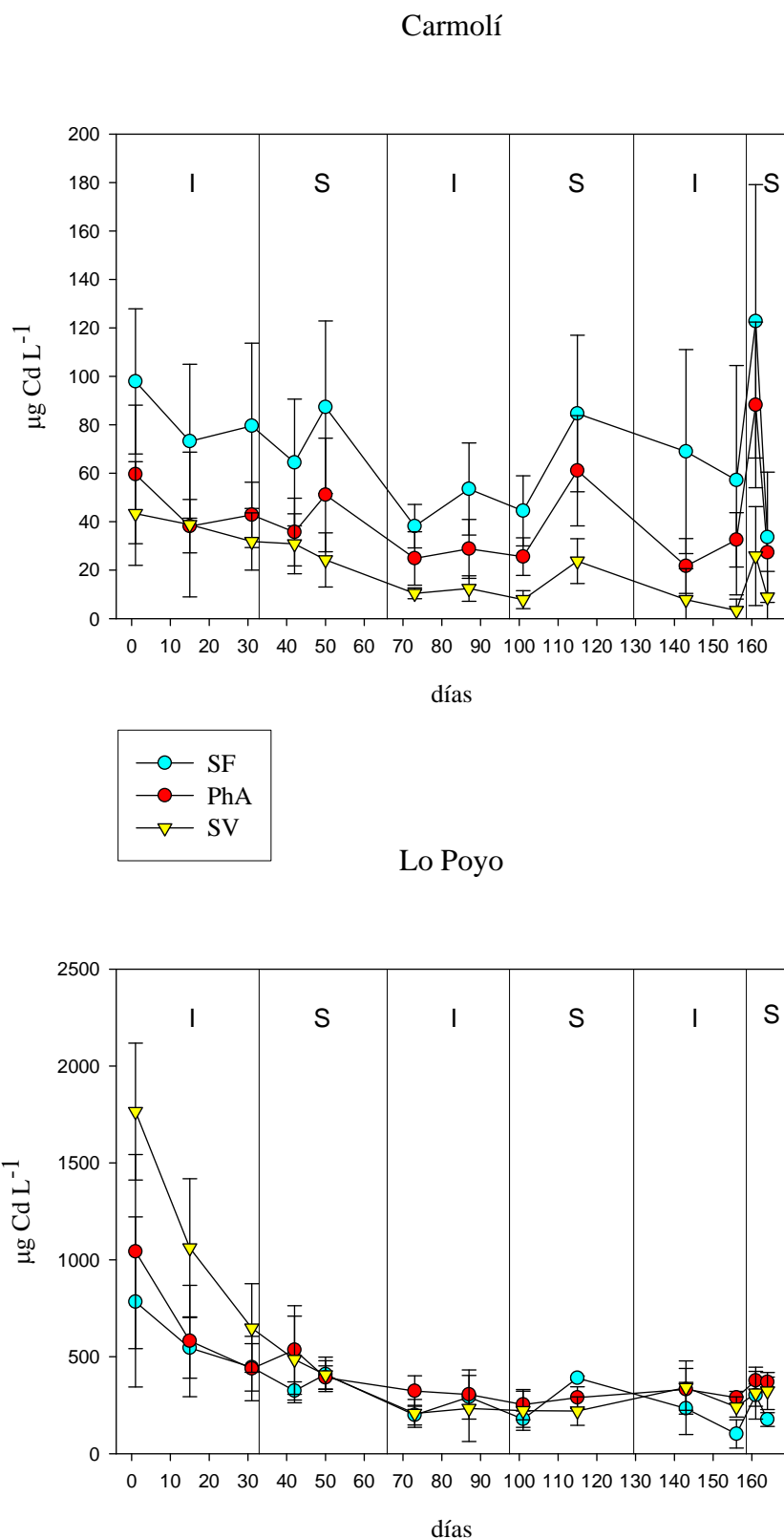


Figura 6.11. Evolución de los niveles de Cd en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

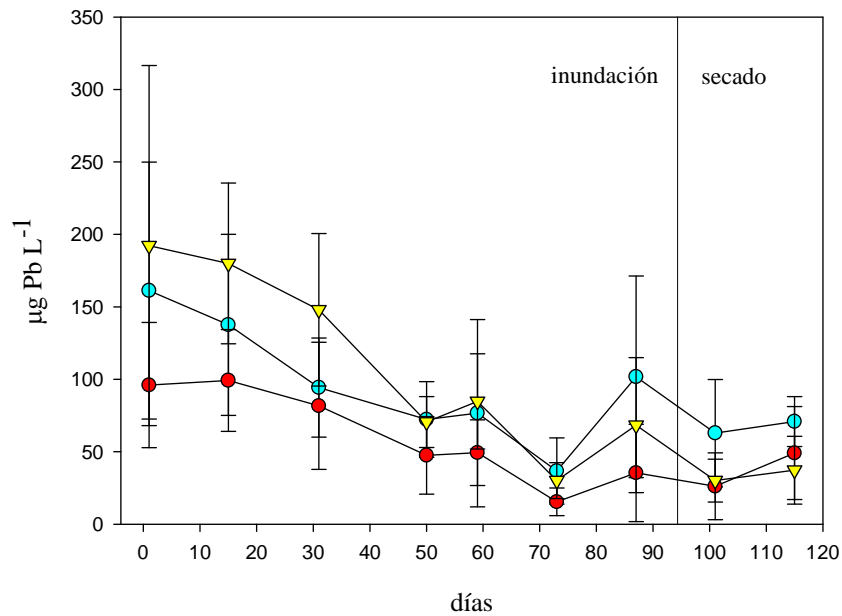
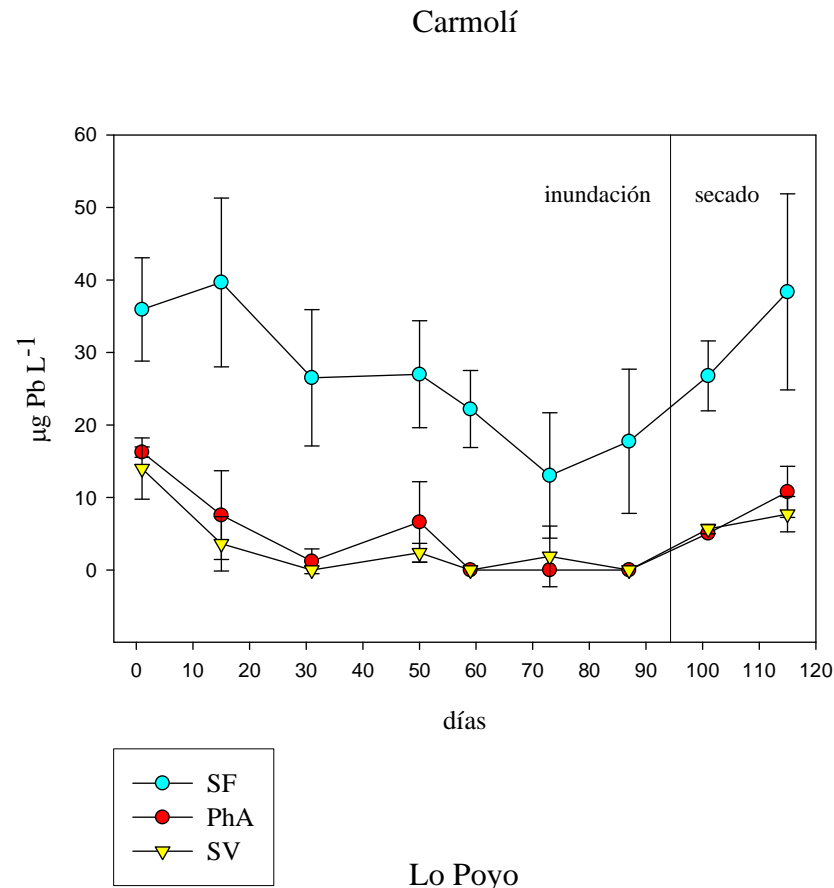
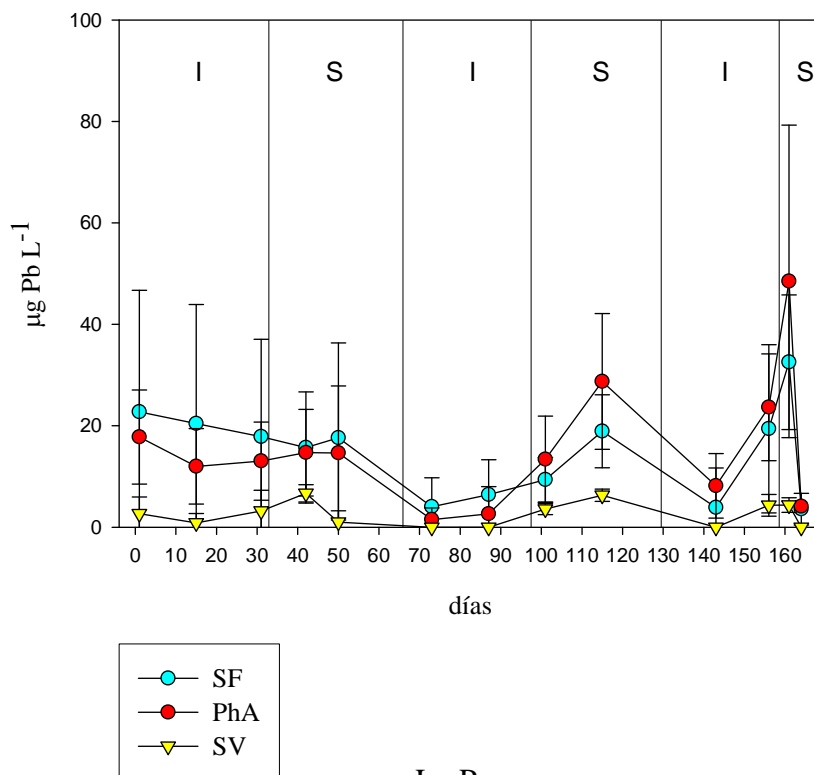


Figura 6.12. Evolución de los niveles de Pb en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

Carmolí



Lo Poyo

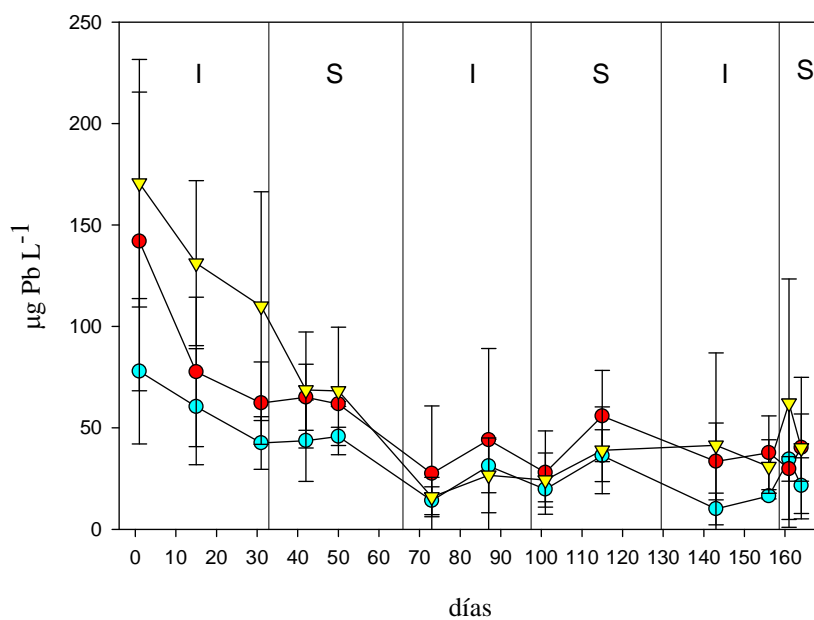


Figura 6.13. Evolución de los niveles de Pb en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

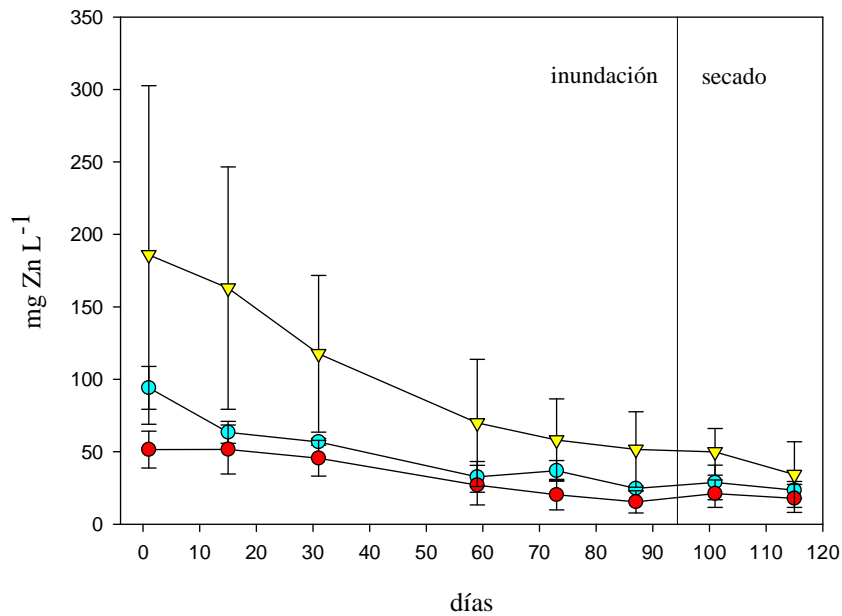
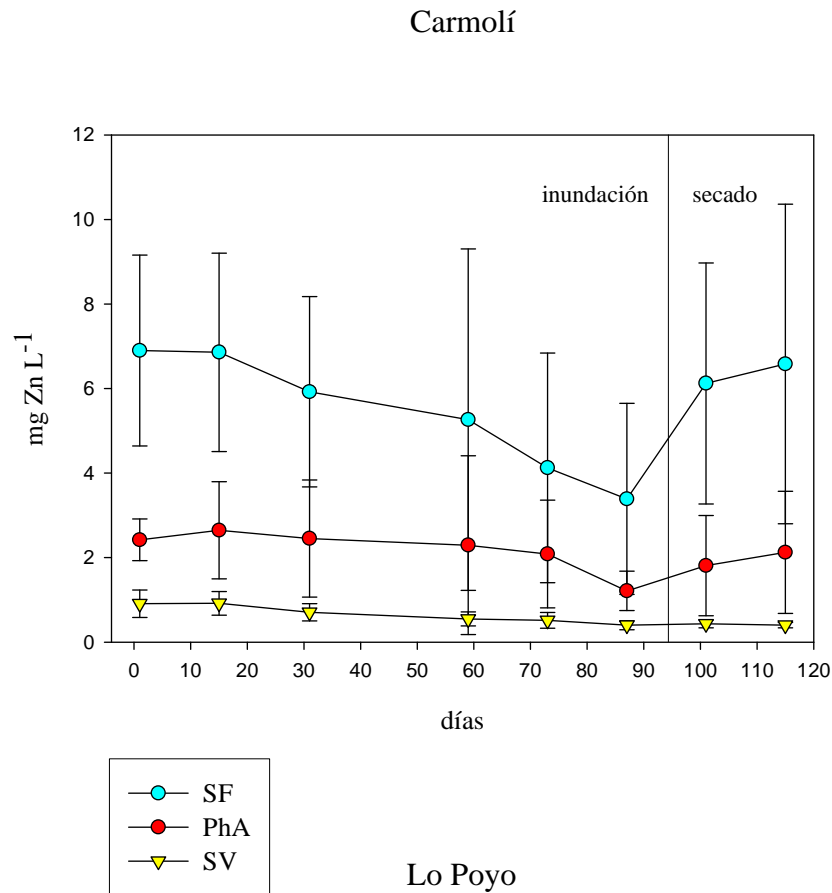


Figura 6.14. Evolución de los niveles de Zn en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar ($n = 3$ a 5).

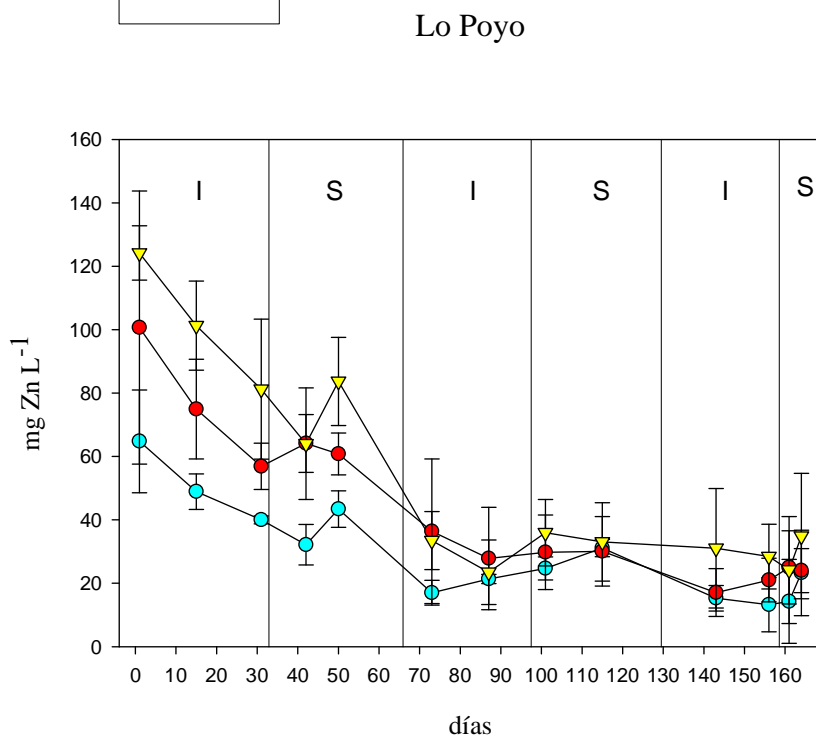
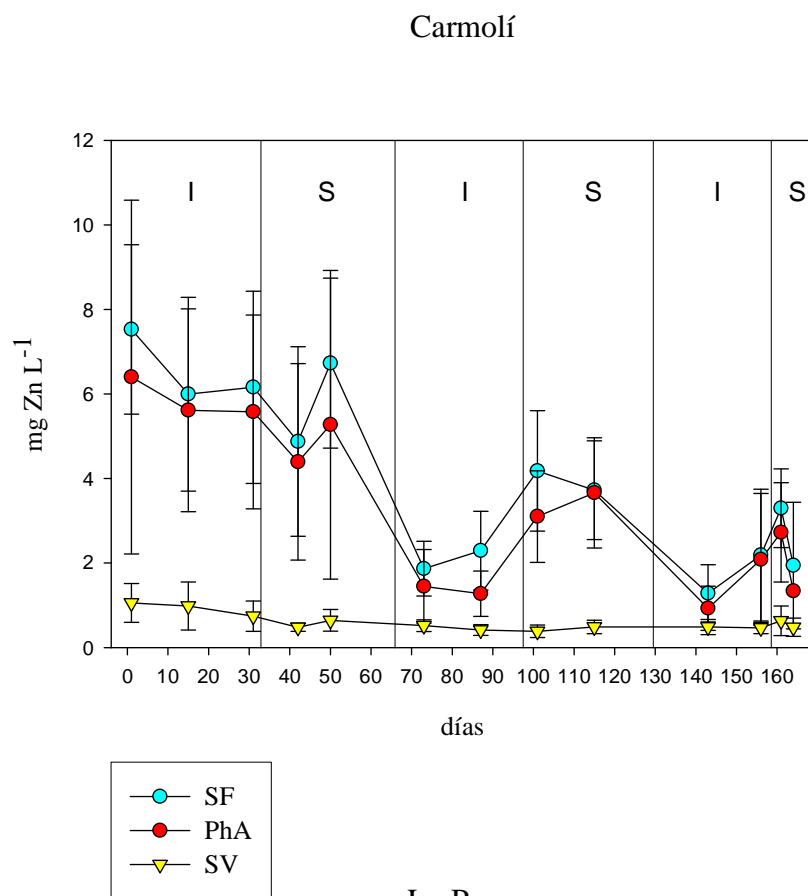


Figura 6.15. Evolución de los niveles de Zn en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

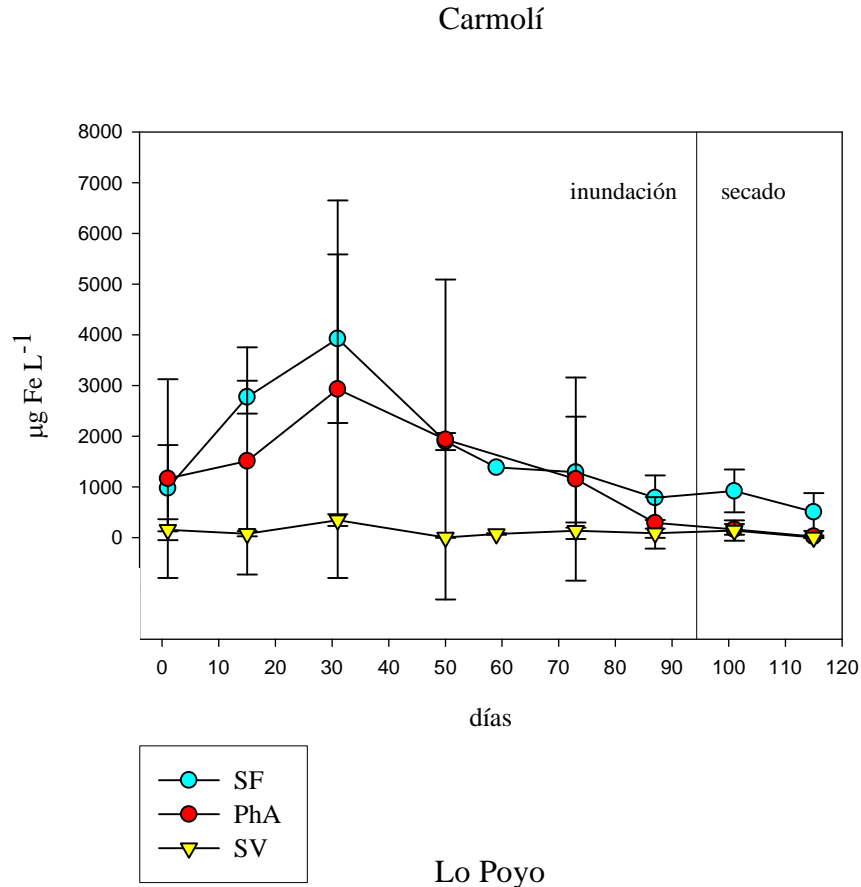


Figura 6.16. Evolución de los niveles de Fe en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

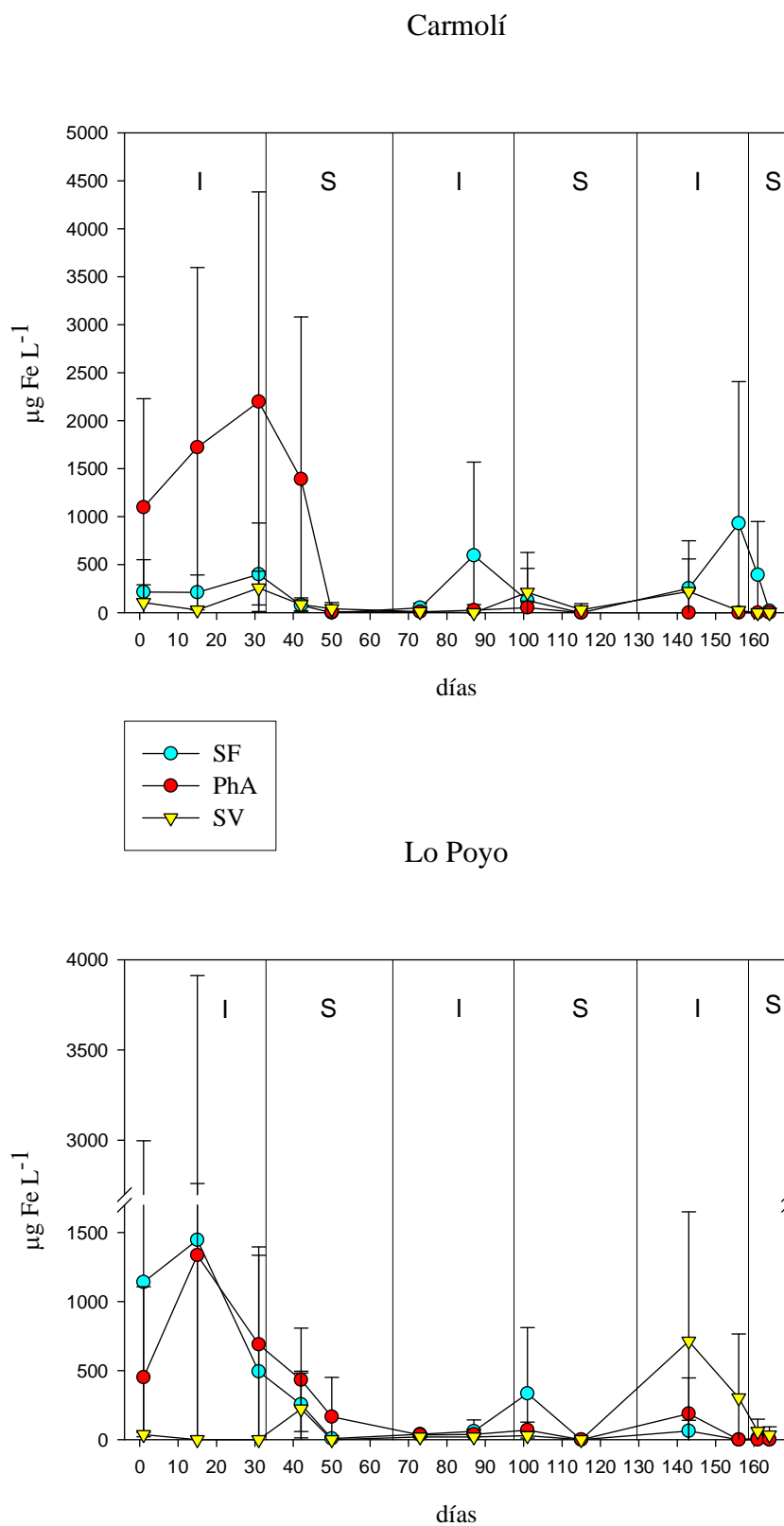


Figura 6.17. Evolución de los niveles de Fe en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

El comportamiento del **Cu** fue muy parecido al del Fe. En el **tratamiento de inundación continua** (Figura 6.18), tras un pico inicial en el día 31 (en las macetas del Carmolí: $33.68 \pm 9.64 \mu\text{g L}^{-1}$ para *S. fruticosa*, $26.96 \pm 5.61 \mu\text{g L}^{-1}$ para *P. australis* y $59.56 \pm 16.76 \mu\text{g L}^{-1}$ para el residuo sin planta; en Lo Poyo alrededor de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ en todos los casos), las concentraciones de Cu disminuyeron progresivamente en ambos tipos de residuos, presentando un nuevo máximo (menor que el primero) hacia la semana 13 de inundación (día 87 del experimento). Tras ese pico, los niveles disminuyeron nuevamente, sin variar la tendencia en el periodo final de secado (Figura 6.18). Al final del experimento no se detectó Cu en la solución extraída de las macetas, como ocurría al inicio del tratamiento de hidromorfía. En ambos residuos la interacción tiempo*especie fue significativa, así mismo, el efecto de la especie fue significativo en las macetas del Carmolí ($p = 0.011$), como mostraron las comparaciones múltiples *post-hoc* (macetas con planta diferentes a sin vegetación), aunque no en las de Lo Poyo ($p = 0.354$) (Tabla 6.8).

En el **tratamiento de inundación alternante** se observaron, para ambos residuos, dos máximos en los niveles de **Cu** coincidentes con los periodos de inundación, y un tercero que se encontró desplazado hacia el último periodo de secado (Figura 6.19). Nuevamente no se detectó Cu en la solución ni al inicio del experimento ni durante los intervalos de secado.

Para este metal no se observó ningún orden claro en cuanto a sus niveles según el tipo de maceta y el tratamiento de hidromorfía, aunque como se ha comentado más arriba el efecto de la especie fue significativo en las macetas del Carmolí en el tratamiento de inundación continua.

La evolución del **As** soluble fue similar a la del Cu y el Fe. En el **tratamiento de inundación continua** (Figura 6.20), tras un pico inicial en el día 31 (por ejemplo, en las macetas de Lo Poyo: $5.22 \pm 0.88 \mu\text{g L}^{-1}$ para *S. fruticosa*, $3.98 \pm 3.81 \mu\text{g L}^{-1}$ para *P. australis* y $3.63 \pm 3.65 \mu\text{g L}^{-1}$ para el residuo sin planta), las concentraciones de este metaloide disminuyeron progresivamente en ambos tipos de residuos, presentando de forma similar al Cu, un nuevo máximo (menor que el primero) hacia la semana 13 de inundación en las macetas del Carmolí, pico desplazado en las macetas de Lo Poyo

hacia el periodo final de secado. En los dos residuos la interacción tiempo*especie no fue significativa (Carmolí: $p = 0.262$; Lo Poyo: $p = 0.847$) (Tabla 6.8).

En el **tratamiento de inundación alternante** el comportamiento del **As** fue semejante al del **Cu**, con máximos en los periodos de inundación y mínimos en los periodos de secado (Figura 6.21).

Para el **As** tampoco se observó un orden claro en sus niveles según el tipo de maceta y el tratamiento de hidromorfía. De hecho, en el experimento de inundación permanente el efecto de la especie no fue significativo tanto en las macetas con residuo del Carmolí ($p = 0.183$) como de Lo Poyo ($p = 0.847$) (Tabla 6.8).

[el texto continúa en la página 359]

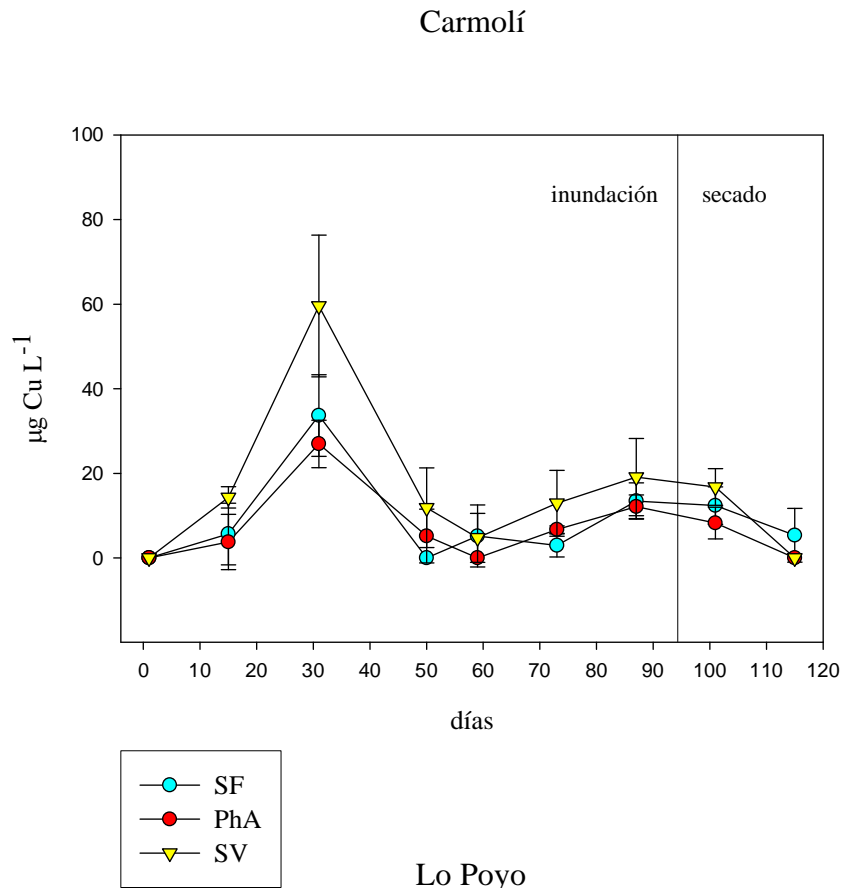


Figura 6.18. Evolución de los niveles de Cu en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

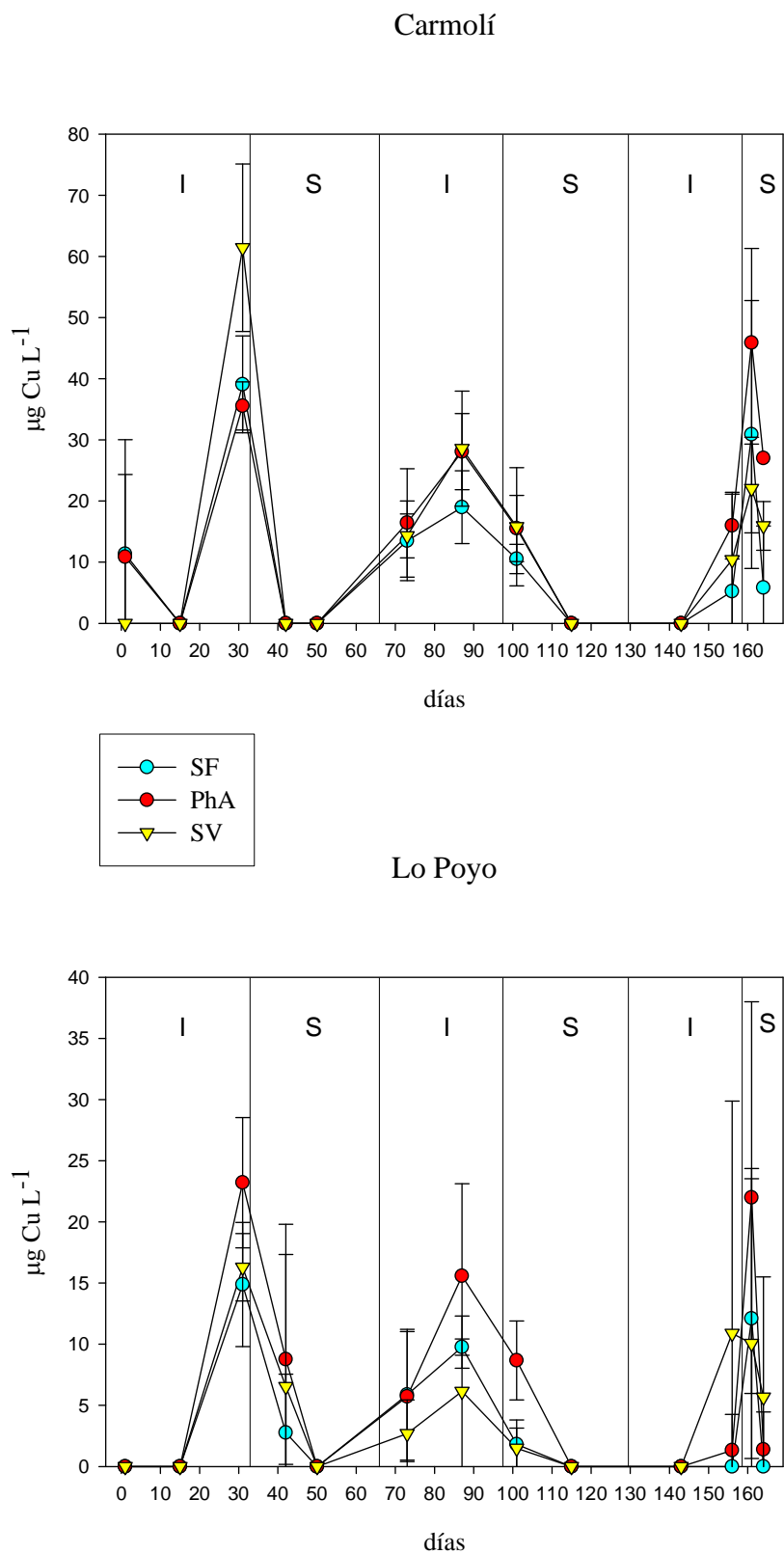


Figura 6.19. Evolución de los niveles de Cu en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

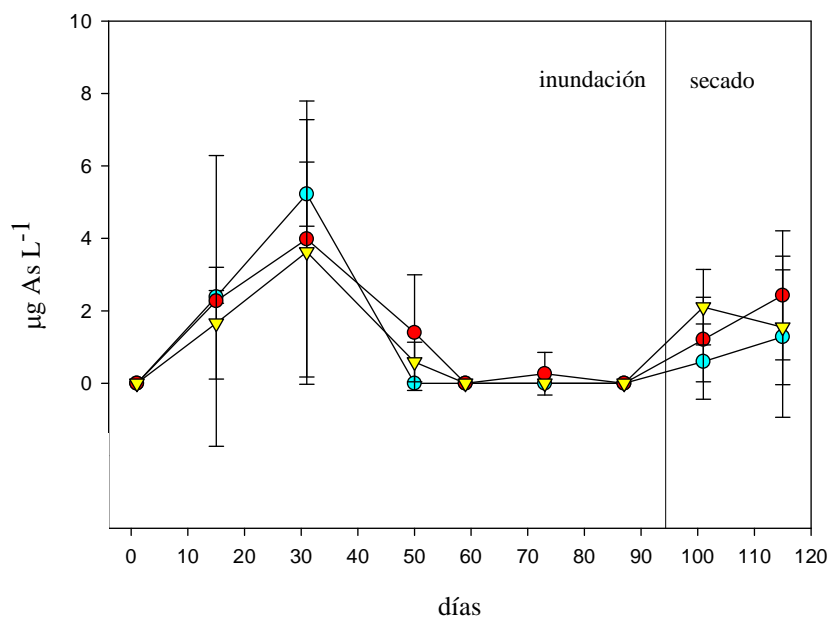
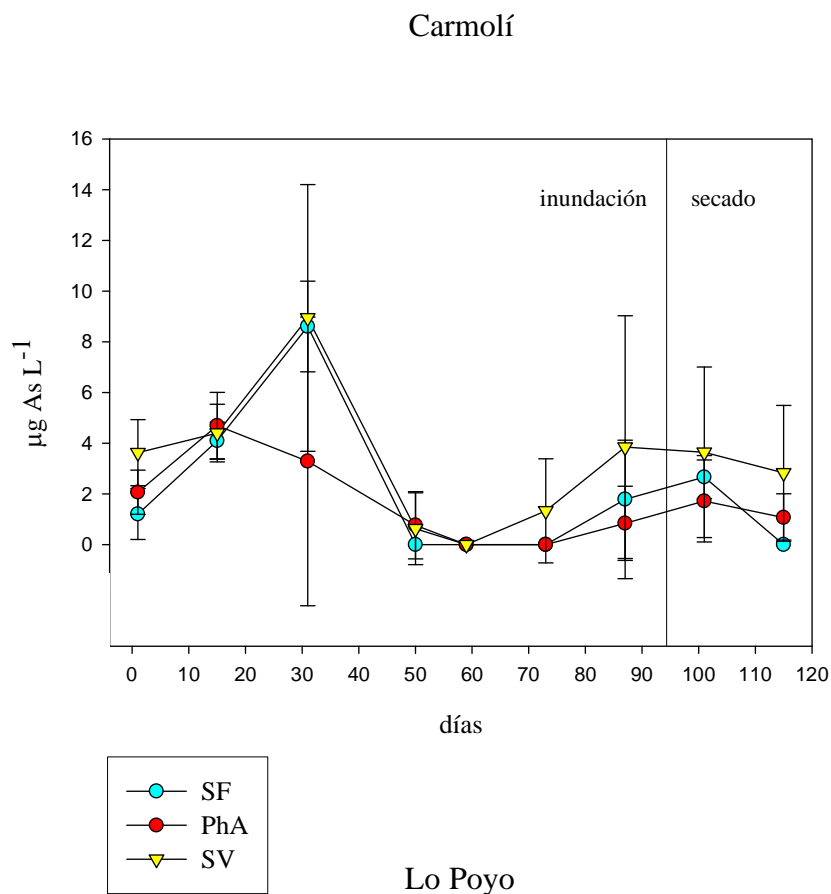


Figura 6.20. Evolución de los niveles de As en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

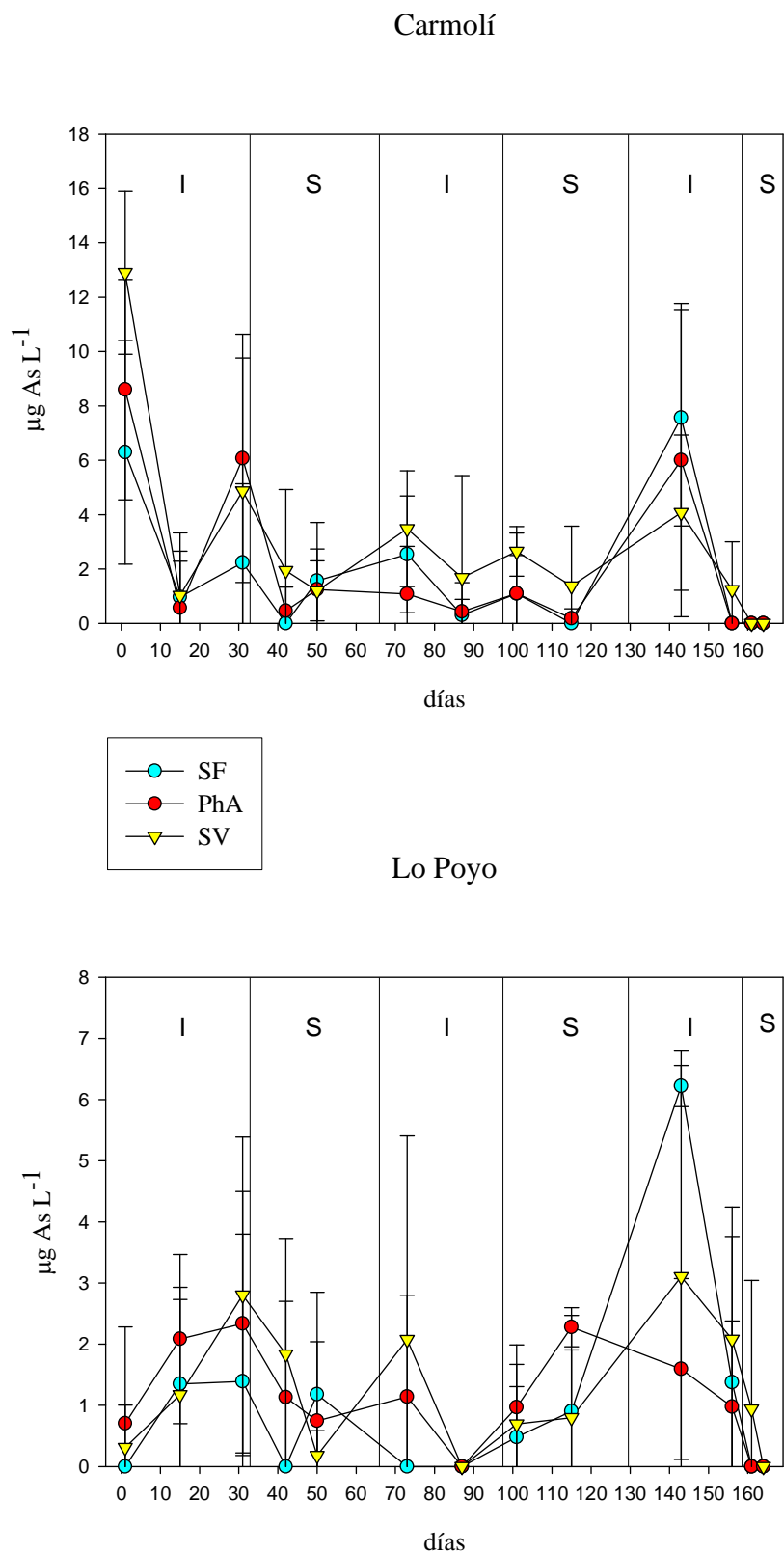


Figura 6.21. Evolución de los niveles de As en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

En las macetas con residuo del Carmolí, y para **ambos tratamientos de hidromorfía**, se observó un incremento inicial en los niveles de **Mn** (Figuras 6.22 y 6.23), con un máximo en la tercera semana de inundación -día 15 del experimento- (por ejemplo, en las macetas del Carmolí en el tratamiento de inundación continua: $11.36 \pm 5.37 \text{ mg L}^{-1}$ para *S. fruticosa*, $13.71 \pm 3.62 \text{ mg L}^{-1}$ para *P. australis* y $16.46 \pm 4.59 \text{ mg L}^{-1}$ para el residuo sin vegetación), como ocurría para el Fe en el mismo tipo de tratamiento para ambos residuos. Nuevamente, tras ese pico, los niveles descendieron progresivamente hasta igualarse en las macetas con y sin vegetación, sin variar la tendencia en los periodos de secado. Para las macetas de Lo Poyo, los niveles de Mn en la solución descendieron desde el inicio de ambos experimentos, sin mostrar una tendencia distinta en los periodos de secado, igualándose nuevamente entre las macetas con y sin planta (Figuras 6.22 y 6.23).

En el tratamiento de inundación permanente, y para los dos residuos, la mayor concentración de Mn disuelto se detectó en la solución extraída de las macetas sin vegetación (aunque la prueba de efectos inter-sujetos demostró que el efecto de la especie no fue significativo: Carmolí $p = 0.583$, Lo Poyo $p = 0.473$, Tabla 6.8), y en el tratamiento de inundación alternante para las macetas con *P. australis*. Sin embargo, como se ha comentado más arriba, la tendencia fue a que las concentraciones se igualasen en todos los casos. Para este metal, tanto en las macetas del Carmolí como de Lo Poyo, la interacción tiempo*especie no resultó significativa (Tabla 6.8).

De forma general se observó, para el tratamiento de inundación continua, que las mayores disminuciones en las concentraciones de metales entre el inicio y el final del periodo de inundación correspondió a las macetas con residuo de Lo Poyo, con la única excepción del Cu en este último caso, pues en ambos residuos no se detectó dicho metal en ninguno de los dos momentos (inicio y fin de la inundación). De hecho, la prueba de efectos intra-sujetos determinó que para Cd, Pb, Mn y Zn el factor tiempo fue, en los tres tipos de macetas, significativo en el residuo de Lo Poyo (Tabla 6.8), confirmado con las pruebas múltiples por pares que determinaron diferencias en los niveles de estos metales entre el inicio y el final del experimento. Sin embargo, en las macetas del Carmolí y para la mayoría de los casos, la evolución temporal de los casos no resultó significativa, con la excepción del Cd y el Mn para *S. fruticosa*, o el Zn en las macetas sin vegetación. Para el Fe, el efecto del tiempo no fue significativo en las macetas de Lo

Poyo ($p > 0.061$), aunque sí lo fue para *S. fruticosa* en las macetas del Carmolí ($p = 0.036$) (Tabla 6.8).

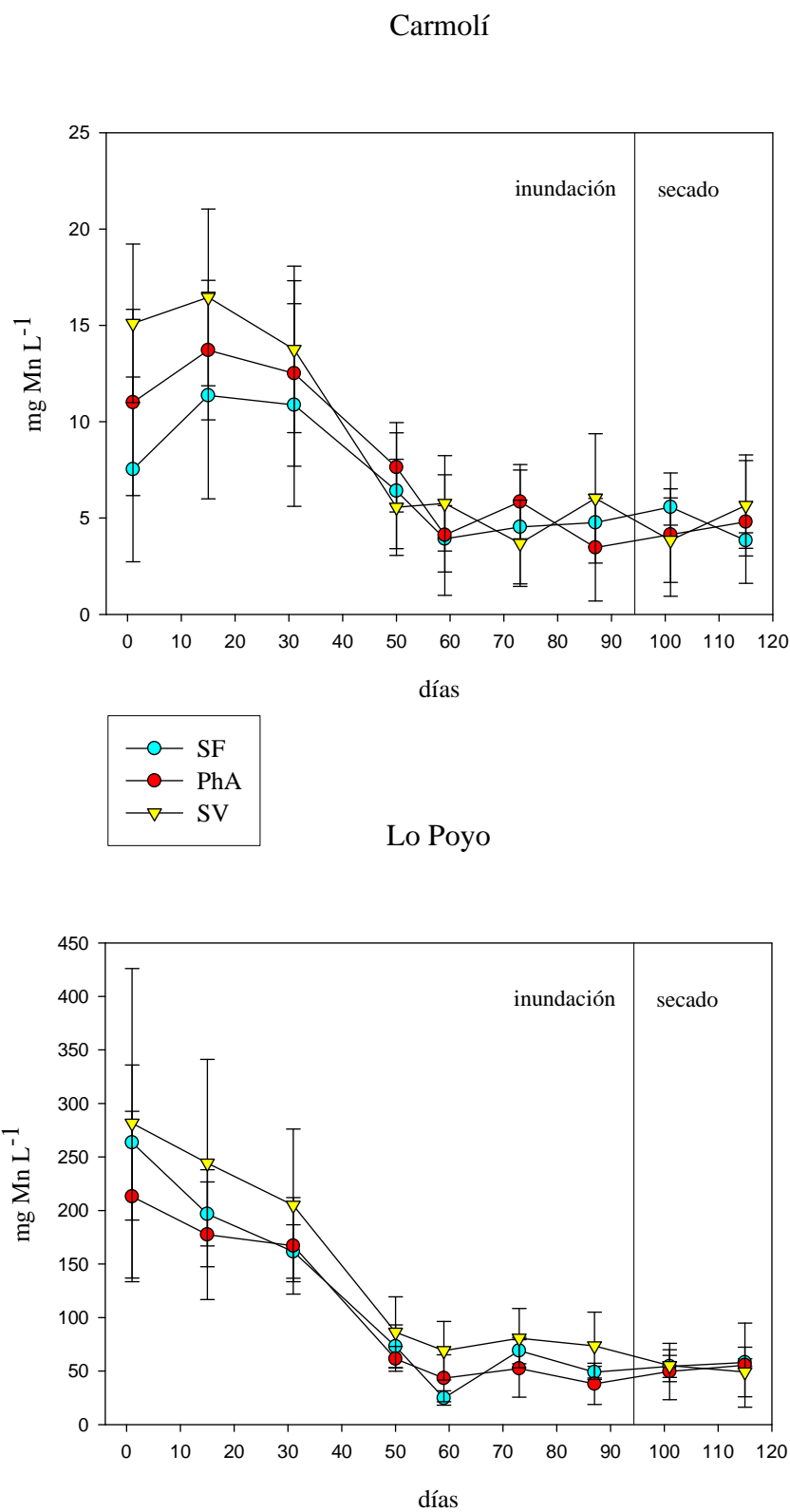
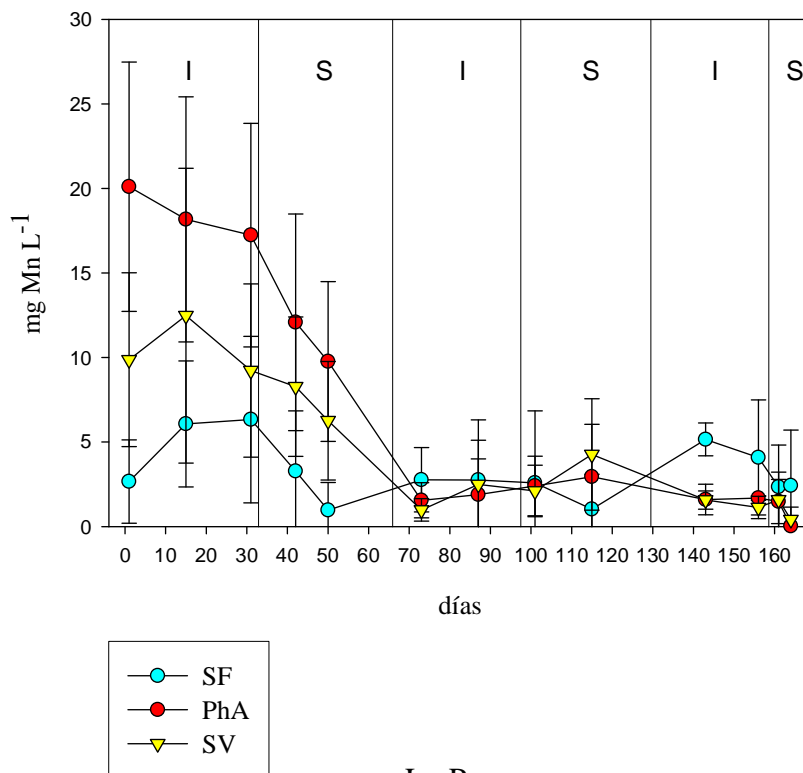


Figura 6.22. Evolución de los niveles de Mn en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar ($n = 3$ a 5).

Carmolí



Lo Poyo

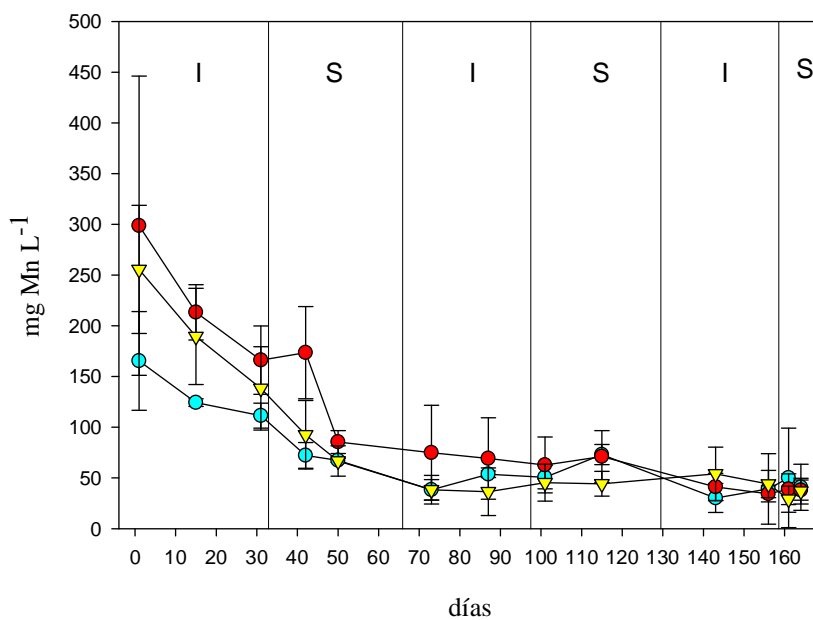


Figura 6.23. Evolución de los niveles de Mn en la solución extraída de las macetas con residuo minero procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación alternante. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación; I = periodo de inundación, S = periodo de secado). Las líneas verticales en cada punto representan la desviación estándar (n = 3 a 5).

6.3.5. ACUMULACIÓN DE As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn EN LAS PLANTAS

La raíz fue el órgano que mayor concentración de metales pesados y As presentó en *Sarcocornia fruticosa*, seguida del tallo verde y/o del tallo leñoso. En *Phragmites australis* el orden fue, de forma general, el siguiente para As, Cd, Cu y Pb: raíz > rizoma > tallo verde y/u hojas; y para Mn y Zn: raíz > tallo verde y/u hojas > rizoma.

En las raíces, el orden de acumulación de elementos fue prácticamente el mismo para *S. fruticosa* y carrizo, independientemente del tipo de residuo minero (Carmolí-Lo Poyo) o del momento en que se analizasen (inicio del experimento, final del tratamiento de inundación continua, intervalos de secado en el tratamiento alternante): Zn > Pb > Mn >> Cu > As y/o Cd. El valor más elevado se encontró en las raíces de *S. fruticosa*, al final del tratamiento de inundación alternante, en las macetas de Lo Poyo: 7556 ± 3739 mg kg⁻¹ p.s. (= peso seco) de Zn.

Los rizomas, presentes únicamente en carrizo, mostraron la siguiente secuencia: Zn > Pb × Mn > Cu > Cd × As, con la mayor acumulación en las macetas del Carmolí al final del tratamiento de inundación continua (620 ± 120 mg kg⁻¹ p.s. de Zn).

El orden de acumulación en el tallo verde y en el tallo leñoso de *S. fruticosa* fue prácticamente el mismo, independiente del momento en que se analizasen los tejidos vegetales: Zn > Mn > Pb > Cu > Cd y/o As para el Carmolí, y para Lo Poyo igual con el Mn y el Zn intercambiados. El contenido máximo se presentó en el tallo verde al final del tratamiento de inundación alternante en las macetas de Lo Poyo: 768 mg kg⁻¹ p.s. de Zn.

Para *P. australis*, el orden fue similar en el tallo verde y en las hojas, sin mostrar una secuencia distinta según el momento o el tratamiento de hidromorfía: Zn > Mn > Pb y/o Cu > Cd > As. El máximo en tallo verde fue de 2119 ± 1052 mg kg⁻¹ p.s. de Zn (macetas del Carmolí, al final del tratamiento de inundación continua) y en tallo leñoso de 2221 ± 475 mg kg⁻¹ p.s. Zn (macetas de Lo Poyo, al final del tratamiento de inundación continua).

6.4. DISCUSIÓN

6.4.1. EVOLUCIÓN DE LAS CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS Y VARIACIÓN EN LAS CONCENTRACIONES DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO

El régimen hídrico afecta al Eh, al pH e indirectamente también al contenido en materia orgánica del suelo (Ponnamperuma, 1965, 1972; Du Laing et al., 2006).

En el **tratamiento de inundación permanente** la constante disminución del **COD** en los dos tipos de residuos reflejó su consumo por los microorganismos durante la respiración anaerobia, lo que contribuyó al descenso del Eh. De hecho, el efecto del factor tiempo resultó significativo en los tres tipos de macetas para ambos residuos (Tabla 6.7: prueba de efectos intra-sujetos tiempo: $p < 0.042$ para el Carmolí, $p < 0.049$ para Lo Poyo), lo que quiere decir que al inicio y al final del experimento de inundación continua los niveles de COD fueron significativamente distintos, como quedó demostrado con las comparaciones múltiples por pares. Además, las correlaciones entre el Eh y el COD mostraron una relación positiva significativa en los dos tipos de residuos y en los tres tipos de macetas ($r > 0.409$, $p < 0.01$), menos para *S. fruticosa* en las macetas con residuo procedente del Carmolí, reflejando, como ya se ha comentado, el consumo de COD durante la respiración anaerobia. Este comportamiento también puede observarse en la Figura 6.24, donde se representa para cada especie el contenido de COD frente al Eh. En los dos residuos y en los tres tipos de macetas existió una ligera tendencia a la disminución del contenido de COD con potenciales redox bajos. Como puede observarse en dicha figura, y como ya se comentó en el apartado de resultados, en las macetas del Carmolí los niveles de COD fueron mayores que en las macetas de Lo Poyo (principalmente al inicio del experimento, donde hubo diferencias significativas), luego, si los dos tipos de residuos se regaron con el mismo agua, o lo que es lo mismo, se les añadió la misma concentración de COD, las mayores cantidades de este elemento en las macetas con residuo del Carmolí provinieron de la mineralización de la materia orgánica presente en el residuo como consecuencia de la respiración anaerobia. De hecho, y como ya se comentó en el apartado de resultados, para las macetas del Carmolí con y sin vegetación, el contenido de carbono orgánico

total (COT) del residuo fue menor al final del experimento de inundación continua (Figura 6.9), corroborando esta idea.

En las macetas con residuo de Lo Poyo las condiciones para el desarrollo de la actividad microbiana parece que fueron peores. La ligera acidez de este residuo provocó que los niveles de metales solubles en la solución fuesen extremadamente elevados (por ejemplo Cd y Zn en el residuo sin vegetación: $1.74 \pm 0.93 \text{ mg L}^{-1}$ y $186 \pm 117 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, ambos en la semana 1 de muestreo), además, el contenido inicial de COT fue bastante menor en este tipo de residuo (é $3\text{-}4 \text{ g kg}^{-1}$) en comparación con el Carmolí ($12\text{-}13 \text{ g kg}^{-1}$); de hecho, numerosos trabajos demuestran que medios contaminados por metales pesados, especialmente en forma intercambiable, o aquéllos que poseen una escasa cantidad de materia orgánica, provocan una disminución de la actividad microbiana (Jacob y Otte, 2004a; Belyaeva et al., 2005; Wang et al., 2007); lo que explicaría que en las macetas con este tipo de residuo no hubiese diferencias en el contenido de COT antes de iniciar el tratamiento de hidromorfía y al final del mismo (Figura 6.9), manifestándose también en unos potenciales redox significativamente más elevados (prueba de efectos inter-sujetos residuo, $p = 0.000$).

No obstante, hay que tener en cuenta que la adición de materia orgánica a un suelo, aunque aumenta la velocidad de reducción, no siempre produce potenciales redox más negativos (Ponnamperuma, 1965, 1972; Yodkeaw y De Datta, 1989). La velocidad de disminución del Eh, y el valor final alcanzado, dependen del tipo y cantidad de materia orgánica añadida, de la naturaleza y contenido de aceptores de electrones, de la temperatura y de la duración del periodo de inundación (Ponnamperuma, 1972).

En el **tratamiento de inundación alternante** el patrón de variación del COD, como ya se comentó en el apartado de resultados, fue similar al de inundación continua, aunque en este caso se observaron picos de COD coincidiendo con el inicio de los ciclos de inundación (Figura 6.8). Diversos estudios (Zsolnay, 1996; Merckx et al. 2001) han puesto de manifiesto como la alternancia de condiciones de inundación-dsecación incrementa la respiración y la liberación de COD; sin embargo, la explicación a este fenómeno no está totalmente clarificada. Como Merckx et al. (2001) apuntan, podría deberse en parte a la muerte de organismos durante los periodos de secado o a la liberación, durante estas etapas, de materia orgánica atrapada en poros de pequeño

tamaño (Powlson y Jenkinson, 1976). Por otro lado, los mayores incrementos encontrados por Merckx et al. (2001) se presentaron en los suelos de textura arenosa, resultados similares a los encontrados en nuestro trabajo, donde los aumentos más significativos se obtuvieron para el residuo de Lo Poyo en el tercer ciclo de inundación ($\text{COD-Lo Poyo} = 28.11 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{COD-Carmolí} = 12.15 \text{ mg L}^{-1}$; ambos para *S. fruticosa*).

Por otro lado, la evolución del contenido de COT en los residuos sometidos a inundación alternante fue similar a la inundación continua, con disminuciones no significativas en los tres tipos de macetas del Carmolí y una tendencia no definida en las macetas de Lo Poyo, apuntando nuevamente hacia la mineralización de la materia orgánica en las condiciones menos desfavorables (macetas del Carmolí) (Figura 6.9).

En el Carmolí, en el tratamiento de inundación continua, se observó una disminución rápida del **Eh** para las macetas con *Sarcocornia fruticosa* y *Phragmites australis*, posiblemente como consecuencia de la mayor actividad de los microorganismos en los ambientes más favorables que suponen la presencia de planta. En cambio, la disminución en el residuo sin vegetación fue más progresiva, aunque finalmente sus potenciales redox cayeron por debajo de los de las macetas con vegetación. *S. fruticosa* y *P. australis* liberan oxígeno al suelo por medio de las raíces durante los periodos de inundación (fenómeno conocido como pérdida radial de oxígeno -ROL-, ya comentado en el apartado 1.4 del Capítulo 1 de la Tesis), provocando que sus suelos rizosféricos sean más oxidantes que aquéllos donde no hay vegetación, lo que se reflejó en un Eh más elevado en las macetas con rizosfera (Wright y Otte, 1999; Armstrong et al., 2000; Jacob y Otte, 2003, 2004a); luego, aunque la caída del Eh en las macetas con planta fue más rápida, el ROL posiblemente frenó esa caída. No obstante, como se puntualizó en el apartado de resultados, estas diferencias no fueron significativas, producto de la alta variabilidad obtenida. Diversos estudios de campo (Otero et al., 2000; Otero y Macías, 2002; Otero et al. 2009) mostraron potenciales redox mayores en los suelos rizosféricos, lo que atribuyeron en parte al ROL. Especialmente para carrizo, se ha documentado la existencia de un aerénquima muy desarrollado y de un ROL muy activo (Armstrong y Armstrong, 1987), lo que explicaría el hecho de que sus potenciales redox en las macetas del Carmolí fuesen los más elevados. *S. fruticosa*, como especie dicotiledónea que es, posee un aerénquima menos desarrollado y por tanto una menor intensidad de ROL (Reboreda y Caçador, 2007).

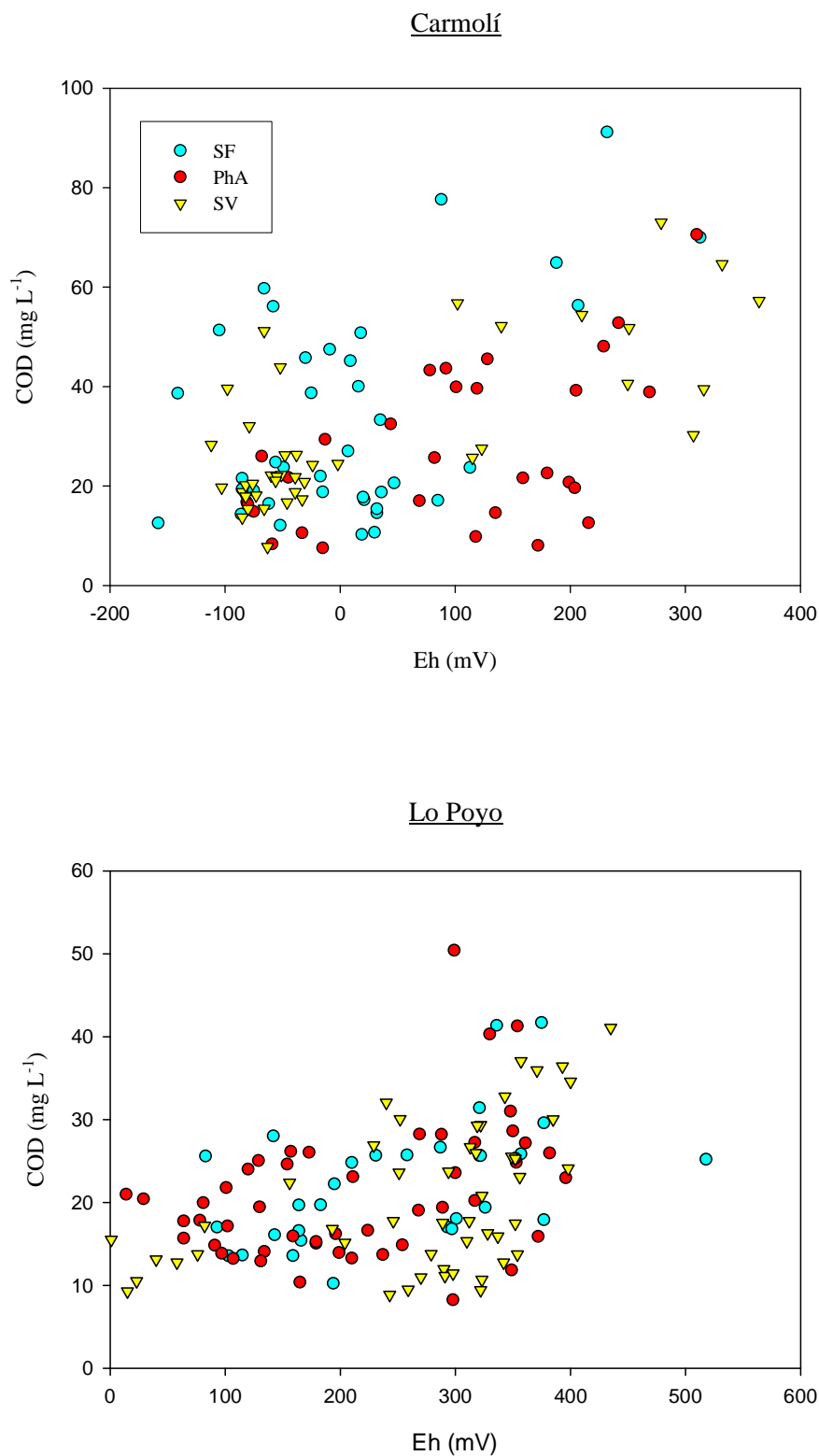


Figura 6.24. Contenido de COD en la solución extraída de las macetas con residuo procedente del Carmolí y Lo Poyo durante el experimento de inundación permanente. (SF = macetas con *Sarcocornia fruticosa*, PhA = macetas con *Phragmites australis*, SV = macetas sin vegetación). Obsérvese las diferentes escalas de los ejes de ordenadas y abscisas en los dos tipos de residuos.

Durante el periodo de secado se observó, tanto en un residuo como en otro, una tendencia al incremento en el Eh para las macetas con planta (lo que reflejaría la entrada de oxígeno al medio), no así en los residuos sin vegetación. Estos resultados ponen de manifiesto que el secado fue más rápido en las macetas con planta, posiblemente como consecuencia de la absorción de agua por la vegetación en este periodo de estrés. No obstante, como ya se comentó en el apartado de resultados, los incrementos del Eh no resultaron significativos.

Como diversos autores puntualizan (Ponnamperuma, 1965, 1972; McBride, 1994; Kyuma, 2004), cuando un suelo oxidado se inunda el **pH** tiende a converger hacia la neutralidad, independientemente de si inicialmente es ácido (excepto en suelos donde hay poco Fe) o básico. Y esto es lo que parece haber sucedido en este trabajo para el residuo de Lo Poyo (ácido), no así para el del Carmolí (básico). En general, cuando los suelos ácidos se someten a inundación, el pH experimenta un aumento, lo que se atribuye al consumo de protones por la mayoría de reacciones de reducción. Por otro lado, en los suelos inicialmente básicos, el descenso del pH tras la inundación se relaciona con la producción y acumulación de CO₂, generado durante la respiración anaerobia. Finalmente, la tendencia hacia la neutralidad, independientemente del pH inicial del suelo, se atribuye al funcionamiento del sistema tampón H₂CO₃-HCO₃⁻ (McBride, 1994). En el presente trabajo, se añadió continuamente a las macetas agua con un pH básico (7.87 ± 0.13), lo que habría impedido la disminución esperada en las macetas del Carmolí, quedando este parámetro relativamente constante, incluso para *S. fruticosa*, que sí presentó un pequeño descenso al inicio del experimento probablemente, como ya se ha comentado, por la acumulación de CO₂ (Ponnamperuma, 1972). En las macetas de Lo Poyo, el elevado pH del agua de riego habría provocado que el incremento fuese mayor que el causado simplemente por el consumo de protones en las reacciones de reducción. No obstante, el aumento de los valores de este parámetro no fueron significativos, como ya se comentó anteriormente en el apartado de resultados.

Las correlaciones de Spearman mostraron una relación no significativa entre el Eh y el pH para las macetas del Carmolí ($r < -0.024$), sin embargo, en los tres tipos de macetas de Lo Poyo existió una relación negativa significativa entre el Eh y el pH ($r \times -0.260$, $p < 0.05$), lo que reflejó el incremento de este último parámetro en el residuo

ácido conforme el Eh disminuía debido a la inundación permanente. En los dos tipos de residuos los valores de pH más bajos correspondieron a las macetas con planta, lo que puede deberse al incremento del estado oxidante del medio como consecuencia del ROL, con la consiguiente oxidación de los sulfuros a sulfatos y producción de protones (Kostka y Luther, 1995; Otero y Macías, 2002; Jacob y Otte, 2003, 2004a, 2004b; Otero et al. 2009). Tampoco puede descartarse la contribución a la acidificación de la rizosfera de los exudados ácidos (Dakora y Phillips, 2002) y de los protones liberados por las raíces para compensar el exceso de absorción de cationes sobre los aniones (Begg et al., 1994).

Los valores de pH (y por tanto los de Eh) en los suelos sumergidos, sean ácidos o básicos, son muy sensibles a las pérdidas de CO₂ (Ponnamperuma, 1972; Kashem y Singh, 2001a). Para los análisis se extrajeron de cada maceta alrededor de 100 mL de agua intersticial, luego no es descartable que debido al alto volumen muestreado se haya alterado en parte el sistema tampón, lo que podría haberse visto reflejado en pequeñas alteraciones en los valores de pH y Eh.

6.4.2. EVOLUCIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LA SOLUCIÓN EXTRAÍDA DE LAS MACETAS

El Eh y el pH son las variables más importantes en el control de la solubilidad de los metales, aunque lo hacen de forma indirecta modificando diversas características del suelo. El efecto del Eh y el pH en la solubilidad de los metales depende del tipo de suelo y del metal en particular (Kashem y Singh, 2001a).

Posiblemente, las concentraciones significativamente mayores de todos los elementos (menos el As, Cu y Fe) en la solución extraída de las macetas de Lo Poyo se debió al pH ligeramente ácido de este residuo, a su mayor contenido de arena (Tabla 6.4) y a su menor cantidad de materia orgánica (expresada como COT) (Figura 6.9). El pH ligeramente ácido en dicho residuo implicaría una mayor concentración de protones, los cuales desplazarían a los cationes metálicos de los puntos de adsorción liberándolos a la solución (Carbonell et al., 1999; Du Laing et al., *in press*). Su menor contenido en materia orgánica se reflejaría en un menor grado de formación de complejos organometálicos insolubles (Gambrell y Patrick, 1988), aunque, como se comentó

anteriormente, la extracción secuencial indicó que en los dos residuos la fracción ligada a la materia orgánica fue mínima. Además, el mayor contenido de arena supondría una menor capacidad de adsorción de los elementos metálicos (Bjerre y Schierup, 1985). La influencia de estos parámetros tuvo que ser determinante en la presencia de mayores concentraciones de Cd, Mn, Pb y Zn en la solución extraída de las macetas de Lo Poyo, a pesar de que, tanto el contenido total (Tabla 6.1) como el porcentaje de esos metales en la fracción reactiva (la que incluiría las formas más disponibles, Figura 6.2), fue mayor en el residuo procedente del Carmolí, excepto para el caso del Pb. De hecho, como varios trabajos apuntan (Otero y Macías, 2002, 2003), aunque la movilización de metales pesados en los saladares depende en gran medida de las transformaciones de los óxidos, hidróxidos y sulfuros, las propiedades termodinámicas y cinéticas de cada metal pueden ser más importantes que su concentración en la fracción reactiva o incluso que el estado redox del suelo.

Los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe en la solución edáfica presentaron una evolución distinta según el elemento y el tipo de residuo, resultados similares a los obtenidos por Du Laing et al. (2006).

En la mayoría de trabajos (Gambrell, 1994; Charlatchka y Cambier, 2000; Du Laing et al., 2006; Grybos et al., 2007) la inundación prolongada de un suelo conlleva un aumento permanente de las concentraciones de Fe^{2+} y Mn^{2+} en la solución edáfica, como consecuencia de la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe y Mn, que actúan como aceptores de electrones en la respiración microbiana anaerobia cuando el Eh es menor de + 300 mV. Sin embargo, como Otero et al. (2009) apuntan, los niveles en el agua intersticial de las formas reducidas de Fe y Mn pueden venir determinados por la precipitación de minerales autigénicos (FeS , FeS_2 , MnCO_3 , etc.), donde el tipo de mineral formado variará dependiendo de las condiciones del suelo (granulometría, condiciones redox y ácido-base, la presencia de otros solutos, etc.). De hecho, en el presente trabajo la inundación prolongada de los residuos provocó una disminución constante de los niveles de Fe y Mn disueltos, a pesar de algunos incrementos iniciales como ya se comentó en el apartado de resultados.

El comportamiento del **Fe** en el **tratamiento de inundación permanente**, asumiendo que corresponde a Fe(II) pues la solubilidad de los minerales de Fe(III) es

muy baja (Feder et al., 2005), parece adecuarse a la formación de algún (o algunos) minerales del grupo conocido como *Green Rust*. Hasta hace pocos años, se consideraba que el control de los niveles de Fe^{2+} en la solución del suelo venía determinado por un equilibrio con los óxidos férricos hematites o goethita. Sin embargo, los datos experimentales y los modelos teóricos no apoyaban esta idea (Bourrié et al., 1999). Así, varios trabajos (Trolard et al., 1996, 1997) han demostrado la existencia de *Green Rust* (GR), denominación adoptada a partir de Bernal et al. (1959), en suelos hidromorfos, mediante el uso de las espectrometrías Mössbauer y Raman, sugiriendo por tanto su papel preponderante en el control geoquímico de los niveles de Fe disuelto. Este grupo de minerales, causante del color gris azulado de los suelos reducidos, posee la siguiente fórmula general: $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{+x} \cdot [x/n \text{A}^{-n} \cdot m/n \text{H}_2\text{O}]^{-x}$, con una estructura donde capas tipo brucita de hidróxidos de Fe(II) y Fe(III) cargadas positivamente alternan con intercapas constituidas por aniones ($\text{A}^{-n} = \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} o OH^-) y moléculas de agua (Génin et al., 1998; Bourrié et al., 1999; Brocher et al., 2004). El mecanismo de formación de estos minerales, todavía no totalmente resuelto, ha sido estudiado por Ona-Nguema et al. (2002); estos autores, basándose en cultivos en discontinuo, han documentado la producción de un mineral GR, mediante la reducción en condiciones anóxicas de un oxihidróxido férrico (lepidocrocita: $-\text{FeOOH}$) por *Shewanella putrefaciens* (una bacteria reductora del Fe de forma desasimiladora: DIRB por sus siglas en inglés). La reducción de la lepidocrocita liberaría cationes Fe^{2+} , los cuales coprecipitarían con el Fe(III) del mineral férrico que no hubiese reaccionado todavía. El mineral GR formado dependería de los aniones presentes en disolución. Por tanto, la formación de GR parece explicar el comportamiento del Fe soluble en las macetas sometidas al tratamiento de inundación continua (Figura 6.14): (a) el incremento inicial en los niveles de Fe correspondería a la disolución reductiva del oxihidróxido férrico, posiblemente lepidocrocita, pues este mineral cristalizado de Fe es el principal producto de la oxidación de Fe^{2+} en ambientes salinos (Sung y Morgan, 1980), (b) el posterior descenso representaría la formación del GR, posiblemente en este caso varios minerales GR diferentes, cada uno con un anión distinto, pues el agua usada para regar poseía grandes cantidades de Cl^- : $70.31 \pm 41.07 \text{ meq L}^{-1}$, SO_4^{2-} : $46.99 \pm 19.50 \text{ meq L}^{-1}$ y HCO_3^- : $17.53 \pm 0.31 \text{ meq L}^{-1}$ (bicarbonato añadido en el riego y producido en la respiración microbiana) (Jiménez-Cárceles, 2006). Tampoco puede descartarse la formación de otros minerales de Fe, como la vivianita ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), pues el agua de riego poseía altos niveles de fosfato (Tabla 6.1), la siderita (FeCO_3), la magnetita

($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), la amakinita ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), el hidroxicarbonato ferroso ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) y la pirita (FeS_2) (Fakih et al., 2008). De hecho, Ona-Nguema et al. (2002) demostraron que si se inhibía la actividad microbiana de *S. putrefaciens* el mineral GR formado se transformaba, en condiciones reductoras, principalmente a magnetita aunque también en pequeño porcentaje a siderita. Los minerales GR ocupan la misma posición que la siderita en los diagramas de Pourbaix del Fe (ver Figura 1.4 del Capítulo 1), siendo los primeros metaestables respecto al segundo.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que el tipo de mineral formado como consecuencia de la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe va a depender de la concentración de Fe^{2+} en disolución y de la presencia de inhibidores, principalmente oxianiones tales como el acetato (producto de la actividad de las bacterias fermentadoras y acetogénicas), el fosfato y el carbonato (Couling y Mann, 1985; Zachara et al., 2002; Fakih et al., 2008). Estos inhibidores, al complejar al Fe(II) o al unirse directamente a los puntos de adsorción, limitan la readsorción microbiana de este catión, necesaria para la formación de los minerales citados anteriormente. Sin embargo, no parece que en este experimento la inhibición haya sido efectiva. Ciertamente, el agua de riego presentaba elevadas concentraciones de fosfato (Tabla 6.1); no obstante, González-Alcaraz et al. (2008) determinaron que ese fosfato era rápidamente eliminado de la solución al unirse en menos de una hora a las fases sólidas de los dos tipos de residuos (principalmente a los carbonatos en el residuo del Carmolí y a óxidos de aluminio en el residuo de Lo Poyo), bastante antes de la presumible formación de los minerales de Fe citados (a partir de la quinta semana de inundación -día 31 del experimento-). Por otro lado, los residuos mineros usados en este experimento poseían bajas cantidades de materia orgánica (Figura 6.9), luego es esperable que la cantidad de acetato producido no fuese lo suficientemente elevada como para provocar la inhibición (Fakih et al., 2008).

También hay que tener en cuenta el hecho de que, aunque a partir del día 31 los niveles de Fe disuelto disminuyeron constantemente, la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe podría seguir activa; simplemente el proceso de formación de los minerales de Fe dominaría sobre la liberación de Fe(II). Y viceversa, en las primeras etapas de la inundación, el incremento de los niveles de Fe soluble indicaría que la

reducción de los oxihidróxidos sería un proceso más rápido que la formación de minerales de este metal (Neue y Bloom, 1989).

La formación de pirita, aunque parece poco probable pues el Eh nunca llegó a alcanzar los - 200 mV (Vepraskas, 2001; Du Laing et al., 2006), límite necesario para que se produzca la sulfato-reducción, debió producirse en mayor o menor grado, como se explicará posteriormente para el comportamiento de los otros elementos.

En el **tratamiento de inundación alternante**, el comportamiento del Fe^{2+} se adecuó claramente a la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe(III) en periodos de inundación y a la oxidación del Fe(II) en periodos de secado, posiblemente con la consiguiente formación de lepidocrocita. En este tipo de hidromorfía es poco probable la presencia de minerales GR, ya que, de acuerdo a los resultados del experimento de inundación continua, estos minerales se formarían a partir de la quinta semana de inundación (día 31). Sin embargo, salvo en las macetas del Carmolí con *Phragmites australis* ($r = -0.329$, $p < 0.05$) y sin vegetación ($r = -0.403$, $p < 0.01$), las correlaciones no reflejaron el aumento de los niveles de Fe soluble conforme el Eh descendió, y viceversa.

Los cambios biogeoquímicos experimentados por el Fe en ambos tratamientos de hidromorfía quedaron patentes a la hora de retirar los bloques de residuo de las macetas, ya que se observaron rasgos redoximórficos, tales como las zonas rojizas de acumulación de Fe en estado oxidado (las llamadas *iron concentrations*) y, por consiguiente, zonas grisáceas donde el Fe había migrado y desaparecido (las llamadas *iron depletions*, Fotografía 6.2) (Vepraskas, 1999). Estos rasgos redoximórficos se forman en determinadas zonas de un suelo inundado donde existe suficiente cantidad de materia orgánica disponible para que se produzca la reducción biótica anaerobia del Fe(III). La zona donde el Fe ha desaparecido presentará un color grisáceo, el color original del suelo (Ponnamperuma, 1972), y a su alrededor zonas rojizas, amarillentas, marrones o naranjas que corresponden al Fe en su estado oxidado (Vepraskas, 1999), como puede observarse en la Fotografía 6.2.

El comportamiento del **Mn** podría explicarse por su precipitación en forma de carbonatos (Ponnamperuma, 1972; Charlatchka y Cambier, 2000). De hecho, varios

trabajos (Otero y Macias, 2003; Otero et al., 2009) apuntan que en condiciones subóxicas, o anóxicas no sulfídicas, la solubilidad del Mn parece estar controlada por los carbonatos, en particular por rodocrosita-calcita (Middelburg et al., 1987; Böttcher, 1998) o por un carbonato de Ca y Mn tipo dolomita llamado kutnahorita (Middelburg et al., 1987; Mucci, 1988). De hecho, Jiménez-Cárceles (2006) atribuyó la inmovilización del Mn a unos 40 cm de profundidad en determinadas zonas de la Marina del Carmolí por su unión a los carbonatos. Los picos de Mn disuelto en el día 15 de inundación en las macetas con residuo procedente del Carmolí (en ambos tratamientos de hidromorfía) podrían corresponder a la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Mn. Sin embargo, a partir de ese máximo predominaría la formación de los carbonatos de Mn (Neue y Bloom, 1989), lo que explicaría la disminución constante de los niveles de este metal en la solución, sin mostrar una tendencia distinta en los periodos de secado de una u otra hidromorfía. Por otro lado, en las macetas con residuo de Lo Poyo el Eh se encontró por encima de + 300 mV durante las primeras semanas de inundación, por lo que la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe y Mn se encontraría impedida; así, ya desde el inicio la formación de carbonatos de Mn sería el proceso predominante, lo que explicaría la ausencia en las macetas de Lo Poyo de un máximo inicial como el observado en el Carmolí. La disminución de los niveles de Mn soluble no implicaría ausencia de disolución reductiva de los oxihidróxidos de este metal, sino el efecto predominante de la formación de carbonatos de Mn, de un modo similar al Fe.



Fotografía 6.2. Presencia de una zona de agotamiento de Fe (*iron depletion*, color gris) y a su alrededor una zona de acumulación de Fe férrico (*iron concentration*, color rojo) en una de las macetas con *Sarcocornia fruticosa*. Estos rasgos redoximórficos se encuentran señalados con la flecha azul.

Por otro lado, el máximo de Mn disuelto (tercera semana de inundación -día 15-) se encuentra antes que el del Fe (quinta semana de inundación -día 31-), como era de esperar ya que el Mn^{4+} se reduce antes que el Fe^{3+} , es decir, con un Eh más elevado (Brümmer, 1974; Neue y Bloom, 1989; Charlatchka y Cambier, 2000; Du Laing et al., 2006).

Un comportamiento similar al del Fe en el tratamiento de inundación continua, y al del Mn en ambas hidromorfías, es decir, incremento inicial en las primeras semanas de inundación y disminución constante a partir de un determinado momento, ya fue observado por Aduna et al. (1987).

No obstante, debido a la complejidad del comportamiento del Fe y del Mn (Neue y Bloom, 1989), es improbable la formación de los minerales puros rodocrosita y siderita, ya que los cationes Mn^{2+} y Fe^{2+} poseen similar radio iónico (0.82 Å y 0.78 Å respectivamente), pudiendo substituirse fácilmente entre ellos. De hecho, la rodocrosita y la siderita son los productos finales de una serie de carbonatos de Fe-Mn (Deer et al., 1966).

La disminución de las concentraciones de **Cd, Pb y Zn** en la solución extraída de las macetas podría indicar su inmovilización en forma de sulfuros metálicos (Jacob y Otte, 2003), hipótesis apoyada por la presencia de elevadas concentraciones de sulfato en el agua de riego, como se ha comentado anteriormente. De hecho, la mayoría de las correlaciones Cd/Pb/Zn-Eh en el tratamiento de inundación continua fueron positivas significativas (excepto para el Pb en las macetas con residuo procedente del Carmolí). Sin embargo, en ningún caso se alcanzó el Eh teórico necesario para que se produjese la sulfato-reducción ($\text{Eh} < -200 \text{ mV}$), de acuerdo a Vepraskas (2001) y Du Laing et al. (2006). No obstante, otros autores han señalado que la sulfato-reducción puede iniciarse con Eh mayor ($\text{Eh} < -100 \text{ mV}$) (Otero y Macías, 2003), especialmente si en el suelo se produce la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe y Mn, lo que provoca la aparición de potenciales mixtos (Kashem y Singh, 2001a). De hecho, y como se ha comentado más arriba, se detectaron incrementos de los niveles Fe^{2+} y Mn^{2+} ya desde las primeras semanas de inundación, lo que puso de manifiesto la reducción del Fe^{3+} y del Mn^{4+} .

Además, es necesario explicar dos importantes aspectos que pueden apoyar la presencia de la sulfato-reducción en las macetas de este experimento (Fakih et al., 2008). Por un lado, los potenciales redox se midieron con un electrodo de platino, el cual responde preferentemente a parejas redox metálicas tales como Fe(II)/Fe(III); así, puesto que los niveles de Fe(II) fueron muy elevados, es probable que el Eh medido reflejase principalmente la reducción del Fe. Por otro lado, no es descartable la existencia dentro de las macetas de microambientes donde las condiciones pudieran haber sido más reductoras que en el resto de la maceta, permitiendo la sulfato-reducción (Luo et al., 1999). De hecho, como Otero y Macías (2002) apuntan, la presencia de formas lábiles de materia orgánica (por ejemplo exudados de la raíz) estimula la actividad de las bacterias sulfato-reductoras, permitiendo la existencia de dichos microambientes anóxicos en condiciones subóxicas. La escasa o nula respuesta a la inundación en las macetas sin vegetación, y en algunos casos en las macetas con carrizo, parece concordar con lo dicho pues, al no existir sistema radicular (macetas sin vegetación), o al estar éste poco desarrollado (macetas con carrizo), posiblemente no se estimuló lo suficiente la actividad de las bacterias sulfato-reductoras y los niveles de metales no disminuyeron significativamente.

El incremento de los niveles de Cd, Pb y Zn solubles en los periodos de secado de las dos hidromorfías, para las macetas con residuo procedente del Carmolí, indicaría la oxidación de los sulfuros metálicos (o la pirita) a sulfatos, liberando los metales a la solución; aunque como ya se comentó en el apartado de resultados, esos incrementos no fueron significativos en la mayoría de los casos.

Por otro lado, la disminución en la concentración de metales en la solución extraída de las macetas tras la inundación podría deberse también a la adsorción y coprecipitación de éstos con los óxidos y carbonatos (por ejemplo la cerusita - PbCO_3 - y la smithsonita - ZnCO_3 -) que se forman como consecuencia del incremento del pH y de la concentración de HCO_3^- tras la inundación (Charlatchka y Cambier, 2000). De hecho, la mayoría de correlaciones Cd/Pb/Zn-pH para el tratamiento de inundación permanente en las macetas de Lo Poyo, donde asciende notablemente el pH con la inundación, fueron negativas significativas ($p < 0.01$). El incremento del pH ligado a la disminución del Eh se traduce en un aumento de la carga negativa superficial de las fracciones del residuo, favoreciendo la adsorción de los cationes metálicos (Kashem y Singh, 2001a).

Por ejemplo, la solubilidad del Zn disminuye 100 veces por cada unidad de incremento de pH (Lindsay, 1972) y la adsorción de Cd es mayor a pH alto debido a la formación de $\text{Cd}(\text{OH})^+$ por hidrólisis (Elliot et al., 1986). Además, algunos metales se unen más fuertemente a la materia orgánica en condiciones reductoras (Gambrell y Patrick, 1988; Kashem y Singh, 2004), quedando de esta forma inmovilizados (Kashem y Singh, 2001a). El aumento de los niveles de Cd, Pb y Zn en las macetas del Carmolí durante los periodos de secado, y para ambos tratamientos de hidromorfía, se relacionaría con procesos de desorción.

De modo que la inmovilización de Cd, Pb y Zn podría corresponder a una combinación de los dos procesos explicados: formación de sulfuros metálicos (o coprecipitación de metales con la pirita) y adsorción/precipitación de metales con los óxidos y carbonatos formados, junto con complejación con la materia orgánica.

En cuanto al **As** y al **Cu**, el incremento de sus niveles en la solución extraída de las macetas durante los primeros 31 días del **tratamiento de inundación continua** se adecuaría a su liberación como consecuencia de la disolución reductiva de los óxihidróxidos de Fe (de hecho, el pico de Fe disuelto se presenta en el día 31). El **As** tiende a unirse fuertemente a los oxihidróxidos de Fe por adsorción o coprecipitación (Kabata-Pendias, 2001; Carbonell-Barrachina et al., 2004; Artiola, 2005; Fakihi et al., 2008), aunque bajo condiciones moderadamente reductoras, como las presentes en este trabajo, se produce la disolución reductiva de estos compuestos, con la consiguiente liberación y solubilización del As (Carbonell-Barrachina et al., 2004). Por otro lado, en numerosos trabajos se ha demostrado que el As puede adsorberse eficientemente sobre los minerales de Fe, tales como la magnetita, los minerales GR, la amakinita y el hidroxicarbonato ferroso, que se forman tras la disolución reductiva biótica de los oxihidróxidos de Fe tipo goethita y hematites (Kocar et al., 2006; Wang et al., 2008). Este proceso explicaría el descenso de los niveles de As (y posiblemente de Cu) tras el máximo inicial en la quinta semana de inundación. Sin embargo, las correlaciones Cu-Fe y As-Fe resultaron no significativas en la mayoría de los casos para los dos tipos de residuos en el tratamiento de inundación permanente, al contrario de lo que cabría esperar en base a la hipótesis planteada, lo que posiblemente se haya debido a la alta variabilidad de los datos. Además, el descenso en los niveles de Cu podría deberse a la formación de ferrita cuprosa ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) en los suelos bajo condiciones anaerobias.

También sería posible la inmovilización de As y Cu en forma de sulfuros bajo condiciones anaerobias, para el caso del As no como As_2S_3 (oropimente), pues se necesitarían condiciones ácidas (Wilkin y Ford, 2006) no presentes en este trabajo, sino sorbido a los sulfuros o en forma de arsenopirita (FeAsS). Los sulfuros de Cu que podrían formarse incluirían a la calcocita (Cu_2S), la covellita (CuS) y la calcopirita (CuFeS_2) (Artiola, 2005).

Tampoco puede descartarse, como ya se comentó en la introducción, que la solubilidad del arsénico esté controlada por la formación de $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$, fase que se presenta cuando los niveles de Mn en los suelos son muy elevados (Mahimairaja et al., 2004).

En el caso del Cu, como sus iones en el suelo se someten a procesos de intercambio catiónico controlados por el pH y la presencia de minerales de la arcilla y sustancias húmicas (Artiola, 2005), es muy probable que el incremento en el pH y la disminución del Eh, traducidos en un aumento de la carga negativa superficial de las fracciones del residuo, hayan favorecido la adsorción de este metal (Kashem y Singh, 2001a), como se explicó para el Cd, Pb y Zn. Sin embargo, la distribución del cobre en el suelo es mucho menos sensible al efecto del pH en comparación con otros metales. Esto es debido a que el aumento de solubilidad de algunas especies inorgánicas de cobre como consecuencia de cambios en el pH se ve contrarrestado por la rápida formación de complejos insolubles (Moreno-Grau, 2003). De hecho, las correlaciones Cu-pH resultaron no significativas en la mayoría de los casos.

Respecto al **tratamiento de inundación alternante**, el comportamiento del As y del Cu se adecuaría al explicado para el Fe en este mismo tratamiento; es decir, liberación de As y Cu en los periodos de inundación como consecuencia de la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe, e inmovilización por adsorción y/o coprecipitación sobre los minerales férricos formados durante los periodos de secado.

Otro aspecto a tener en cuenta es la escasa concentración de As en la solución extraída de las macetas (máximo de $13 \mu\text{g L}^{-1}$), a pesar de las elevadas concentraciones de As total presentes en los dos tipos de residuos. Como se comentó en la introducción, entre los aniones competentes (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-}), el PO_4^{3-}

suprime substancialmente la sorción del arsenato ya que el arsénico muestra muchas similitudes químicas con el fósforo, quedando por tanto soluble en la solución del suelo (Prohaska y Stingeder, 2005). Sin embargo, y como se explicó para el caso de los minerales de Fe, aunque el agua de riego contenía elevadas cantidades de fosfato, éste fue eliminado de la solución en menos de una hora (González-Alcaraz et al., 2008), sin impedir por tanto la formación de dichos minerales de Fe y la sorción del As sobre ellos. Además, la extracción secuencial empleada mostró que el mayor porcentaje de As se encontró en la fracción silicatos, de modo que si este metaloide se hubiese incorporado al interior de su estructura cristalina, permanecería prácticamente inerte, sin posibilidad de solubilizarse ante los cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio. De hecho, Delgado et al. (2007) encontraron que el mayor porcentaje de As en residuos mineros ricos en sulfuros se encontraba unido a la fracción residual (silicatos). Así mismo, como se comentó en el Capítulo 1, los niveles más bajos de As soluble se presentan en suelos con un alto contenido en arcilla, óxidos de Fe/Al y calcita, pues el arsénico tiende a unirse a estos componentes del suelo (Prohaska y Stingeder, 2005).

6.4.3. EFECTO DE LA PRESENCIA DE RIZOSFERA EN LA MOVILIZACIÓN DE As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe

Como se comentó anteriormente, las plantas de los humedales modifican las condiciones redox, el pH y el contenido de materia orgánica de los suelos, afectando por tanto a la especiación química y movilidad de los elementos. Los metales pueden ser movilizados o inmovilizados, dependiendo de la especie de planta y de las condiciones del suelo (Jacob y Otte, 2003).

En el apartado de resultados, ya se señaló que la presencia de planta en las macetas del Carmolí supuso un mayor contenido de Cd, Pb, Zn y Fe en la solución extraída de las macetas, especialmente cuando la especie era *Sarcocornia fruticosa*, aunque en la mayoría de los casos esas diferencias no fueron estadísticamente significativas. En diversos estudios (Wright y Otte, 1999; Jacob y Otte, 2004a, 2004b) se observó un incremento considerable de los niveles de Zn soluble como resultado del crecimiento de *Typha latifolia*, una especie típica de humedales, sobre residuos mineros. Este incremento pudo deberse a diversos fenómenos como Jacob y Otte (2004a) apuntan: (a) formación de complejos solubles y quelatos como resultado de la liberación

por la raíz de diferentes exudados o fitosideroporos (Zhang et al., 1991), (b) reprecipitación de Zn en la rizosfera bajo formas fácilmente solubilizables en condiciones ácidas (Kirk y Bajita, 1995), y (c) acidificación del medio y complejación del Zn con ácidos orgánicos liberados por la raíz (Banks et al., 1994). De hecho, en suelos donde existe una deficiencia de fósforo, se ha documentado la liberación por las raíces de grandes cantidades de ácidos orgánicos (Hoffland et al., 1989), con la consiguiente disminución del pH y mayor disponibilidad de micronutrientes tales como el Mn, Fe y Zn en medios calcáreos, como puede ser el residuo del Carmolí -Tabla 6.4- (Dinkelaker et al., 1989). El agua de riego introdujo elevadas cantidades de fosfato a las macetas, no obstante, ese fósforo permaneció unido a fases de los residuos que son generalmente inaccesibles para la vegetación, luego *S. fruticosa* y *P. australis* creciendo en estas macetas experimentaron seguramente una deficiencia en fósforo, posibilitando la existencia del fenómeno explicado. Otra posibilidad es la disolución de los sulfuros como se explica a continuación.

En diversos estudios se encontraron mayores niveles de Fe soluble, junto con un Eh más elevado, en la rizosfera de suelos inundados cuando se comparaban con suelos sin vegetación (Chen y Barko, 1988; Kostka y Luther, 1995; Wright y Otte, 1999), lo que concuerda con los resultados obtenidos en este estudio. Kostka y Luther (1995) atribuyeron estas diferencias a la presencia del ROL con la consiguiente disolución de los sulfuros y liberación de Fe^{2+} . En el presente experimento, las macetas con planta presentaron un Eh mayor que las macetas sin vegetación (aunque no hubo diferencias significativas entre ellas), permitiendo un grado de disolución mayor de los sulfuros, con la consiguiente liberación del Fe y demás metales retenidos en estos compuestos. Sin embargo, en estas macetas el Eh no fue lo suficientemente elevado como para inmovilizar esos elementos mediante su precipitación junto con los oxihidróxidos de Fe, presentándose por tanto la zona del óptimo de solubilidad indicada por Jacob y Otte (2003) (ver Figura 1.7), como ya se comentó en el Capítulo 1. Posiblemente por este fenómeno, los niveles medios de Cd, Pb, Zn y Fe fueron mayores en las macetas del Carmolí con planta y sistema radicular bien desarrollado (principalmente *S. fruticosa*).

La gran variabilidad de los niveles de Fe en la solución extraída (como muestran las desviaciones estándar, visibles en las gráficas -Figuras 6.16 y 6.17-) reflejó la importante heterogeneidad obtenida en el desarrollo de los sistemas radiculares de las

macetas. Otero et al. (2009) ya pusieron de manifiesto la influencia directa de la presencia/ausencia de sistema radicular sobre la mayor o menor concentración de Fe^{2+} en la solución edáfica. Por añadidura, la situación del Fe es más compleja pues, como Weiss et al. (2001) citan, en la rizosfera de las plantas de humedales pueden encontrarse simultáneamente bacterias reductoras y oxidadoras del Fe.

Además de movilizar los elementos, la presencia de sistema radicular pareció magnificar el efecto de la hidromorfía sobre la dinámica de los metales en las macetas, lo que explicaría las mayores variaciones en los niveles de algunos de ellos en la solución de las macetas con *S. fruticosa* o carrizo respecto a las macetas sin planta. La presencia, en algunos casos, de una escasa respuesta con carrizo (similar al residuo sin vegetación) se debió posiblemente a la dificultad que presentó esta especie para desarrollar su sistema radicular en el interior de las macetas, como ya se ha comentado. Jacob y Otte (2004a) ya explicaron la ausencia del efecto de *T. latifolia* sobre el Eh, pH y la movilidad de As, Zn y Fe en un determinado tipo de residuo minero, como consecuencia del escaso desarrollo de sistema radicular. Así, las plantas, en presencia de densos sistemas radiculares, parecen crear un ambiente favorable para las reacciones que llevan a cabo los microorganismos del suelo, gracias al suministro de materia orgánica, lo que en última instancia puede afectar a la movilidad de los elementos metálicos (Jacob y Otte, 2003).

6.4.4. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LAS PLANTAS

Como las plantas se extrajeron de las macetas una vez que estaban totalmente secas, es muy probable que los metales pesados y el As se translocasen entre las diferentes partes de *Sarcocornia fruticosa* y *Phragmites australis* durante la fase de secado. Por tanto, no puede precisarse cuál fue el efecto de la hidromorfía sobre la acumulación de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de las plantas, debido a la probable redistribución de esos elementos entre los diferentes tejidos de estas especies. Lo que sí es viable (aún teniendo en cuenta el inconveniente citado) es la comparación, para ambas especies, del contenido de metales acumulado en el campo (datos en el Capítulo 4) y el acumulado en el experimento de invernadero. Además, también puede compararse la mayor o menor concentración de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn

entre *S. fruticosa* y *P. australis* creciendo en las macetas con residuo del Carmolí o de Lo Poyo.

En general, la acumulación de metales pesados y As fue mucho mayor en las plantas del invernadero que en aquéllas recogidas en campo, tanto para un tipo de residuo como para el otro. Como ejemplo se muestra la comparación entre los niveles en campo y los presentes al final del tratamiento de inundación permanente (Figuras 6.25 a 6.28). En las macetas con residuo procedente del Carmolí, *S. fruticosa* presentó niveles significativamente superiores de Cu, Pb, Zn y Mn en raíz, que la misma especie desarrollada en el saladar de la Marina del Carmolí (prueba U de Mann-Whitney, $p < 0.05$). En el mismo tipo de macetas, *P. australis* acumuló cantidades significativamente mayores de Cu en raíz, de Cu y Pb en rizoma, y en general de Mn y Zn en cualquier parte. En las macetas de *S. fruticosa* con residuo procedente de Lo Poyo los niveles de As, Cd y Cu en las raíces, de Cd en tallo verde, de Zn y Mn en cualquier parte de la planta, y de Pb en raíz y tallo leñoso, fueron significativamente mayores que los datos de acumulación en campo. También en estas macetas, los valores en *P. australis* fueron superiores, principalmente en raíces (As, Cd, Cu, Mn y Pb) aunque también en las partes aéreas (Mn y Zn). Conesa et al. (2007) ya encontraron una mayor acumulación de As, Cd, Cu, Pb y Zn en *Lygeum spartum* creciendo en macetas con residuos mineros procedentes de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (a partir de rizomas y plántulas) que en condiciones naturales. Estos autores atribuyeron el incremento a la mayor biodisponibilidad de los metales dentro de las macetas, en parte como consecuencia de la mayor humedad en estos sistemas, y en parte debido a que se usaron residuos que habían sido secados al aire previamente, tratamiento que provoca un cambio en la distribución de metales, con un incremento de las fracciones intercambiable y soluble en agua (Wang et al., 2002). Por otro lado, en nuestro experimento se trabajó con plantas de menor tamaño, y por tanto, de menor edad que las analizadas en el campo. Conesa et al. (2007) ya apuntaron la influencia de este aspecto sobre la menor acumulación observada en campo, simplemente como consecuencia de un efecto de dilución (Robinson et al., 1998).

Por otro lado, la hormona vegetal que se usó para facilitar el enraizamiento de las plantas seguramente provocó, de forma general y principalmente en *S. fruticosa*, el desarrollo de densos sistemas de raíces finas que implicaron una elevada relación

superficie/volumen (Fotografía 6.3). Es bien sabido que las raíces finas son las más activas en la captación de nutrientes (Marschner, 1995) y que la mayor acumulación de metales se produce en las capas externas (Hansel et al., 2001), de modo que con densos sistemas de raíces finas (alta relación superficie/volumen) se obtienen elevadas concentraciones de metales pesados y As. Sin embargo, el contenido de metales en las raíces gruesas es menor, pues éstas son menos activas que las finas en la captación de nutrientes, de modo que si se analiza todo el sistema radicular, el nivel de acumulación será menor debido al efecto de dilución que provoca la presencia de raíces gruesas, como por ejemplo la raíz principal. Este último fenómeno puede que haya tenido su grado de importancia en los resultados obtenidos, pues en las macetas no se detectó el desarrollo de raíces gruesas, mientras que en el campo sí.



Fotografía 6.3. Residuo minero de una maceta con *Sarcocornia fruticosa* donde se observa el desarrollo de un denso sistema de pequeñas raíces finas.

En general, la acumulación fue menor en las especies de plantas desarrolladas en macetas con residuo procedente del Carmolí respecto a las macetas de Lo Poyo, tanto al inicio como al final de ambos tratamientos de hidromorfía. Como ejemplo se muestra, para *S. fruticosa* y *P. australis*, la comparación entre los niveles de metales pesados y As que presentó cada especie en los dos tipos de residuos al final del tratamiento de inundación permanente (Figuras 6.29 y 6.30). De forma general, se observó que *Phragmites australis* creciendo sobre las macetas con residuo de Lo Poyo poseía cantidades significativamente mayores de Cd en hojas, de Mn en tallo verde y hojas, y de Zn en tallo verde y tallo leñoso, que la misma especie en las macetas del Carmolí. Además, *Sarcocornia fruticosa* presentó niveles significativamente mayores de Cd y Zn en tallo verde y tallo leñoso, y de Mn en cualquiera parte. La mayor acumulación en las

plantas con residuo de Lo Poyo fue consecuencia probablemente de la mayor concentración de Cd, Mn y Zn solubles, producto, como se comentó anteriormente, de un menor pH y contenido en materia orgánica, además de su textura arenosa. Kashem y Singh (2001b) obtuvieron resultados similares trabajando con la planta del arroz y con tres tipos de suelos que se diferenciaban en los parámetros mencionados.

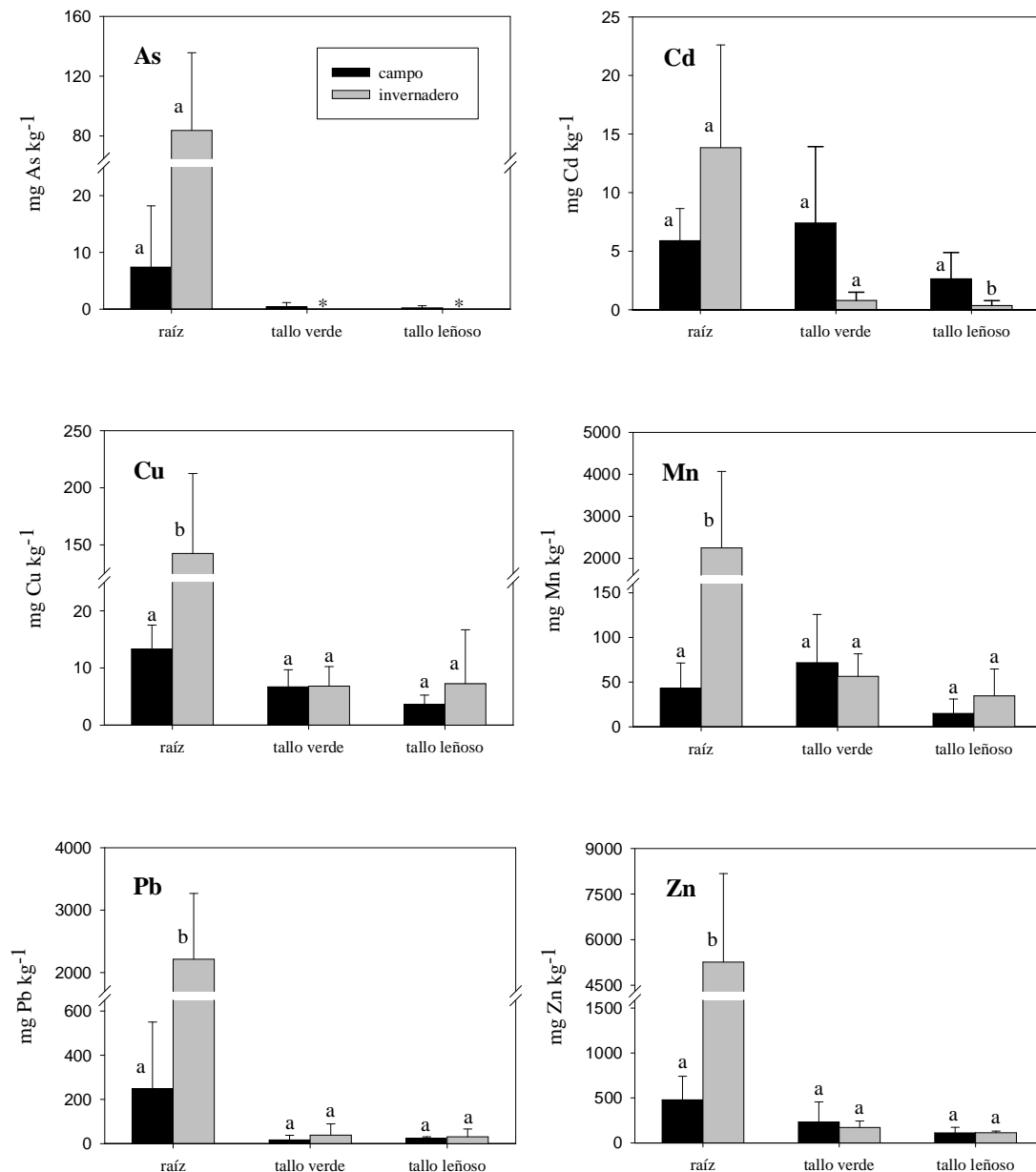


Figura 6.25. Comparación de los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn para la especie *Sarcocornia frutescens* muestreada en la Marina del Carmolí y en condiciones experimentales creciendo sobre residuos mineros procedentes de este saladar. Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n = 3 a 5). Para cada parte de la planta diferentes letras indican diferencias significativas entre la acumulación en campo e invernadero (U de Mann-Whitney, $p < 0.05$). (Los asteriscos indican elemento no detectado).

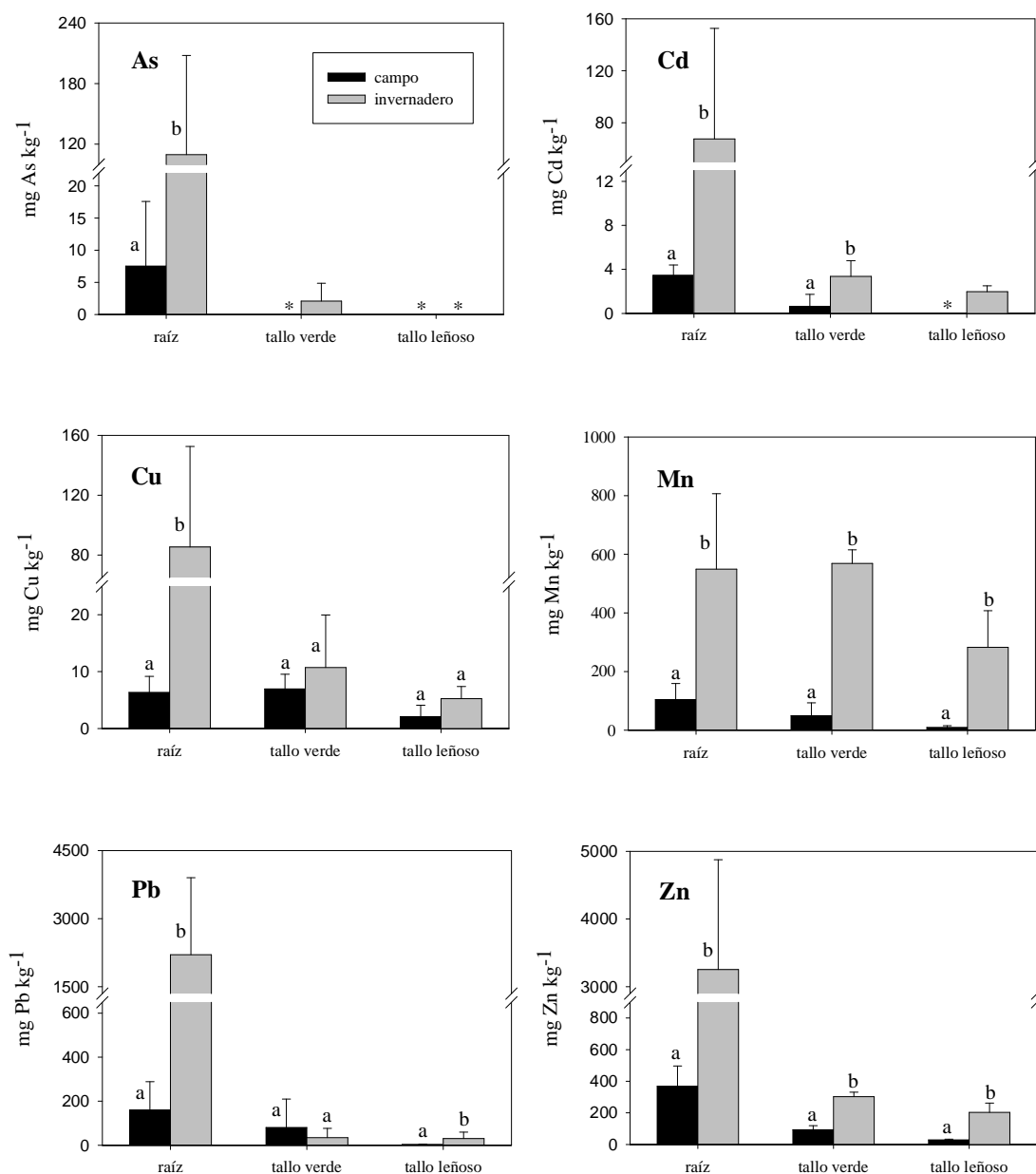


Figura 6.26. Comparación de los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn para la especie *Sarcocornia fruticosa* muestreada en el saladar de Lo Poyo y en condiciones experimentales creciendo sobre residuos mineros procedentes de este saladar. Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n = 3 a 5). Para cada parte de la planta diferentes letras indican diferencias significativas entre la acumulación en campo e invernadero (U de Mann-Whitney, p < 0.05). (Los asteriscos indican elemento no detectado).

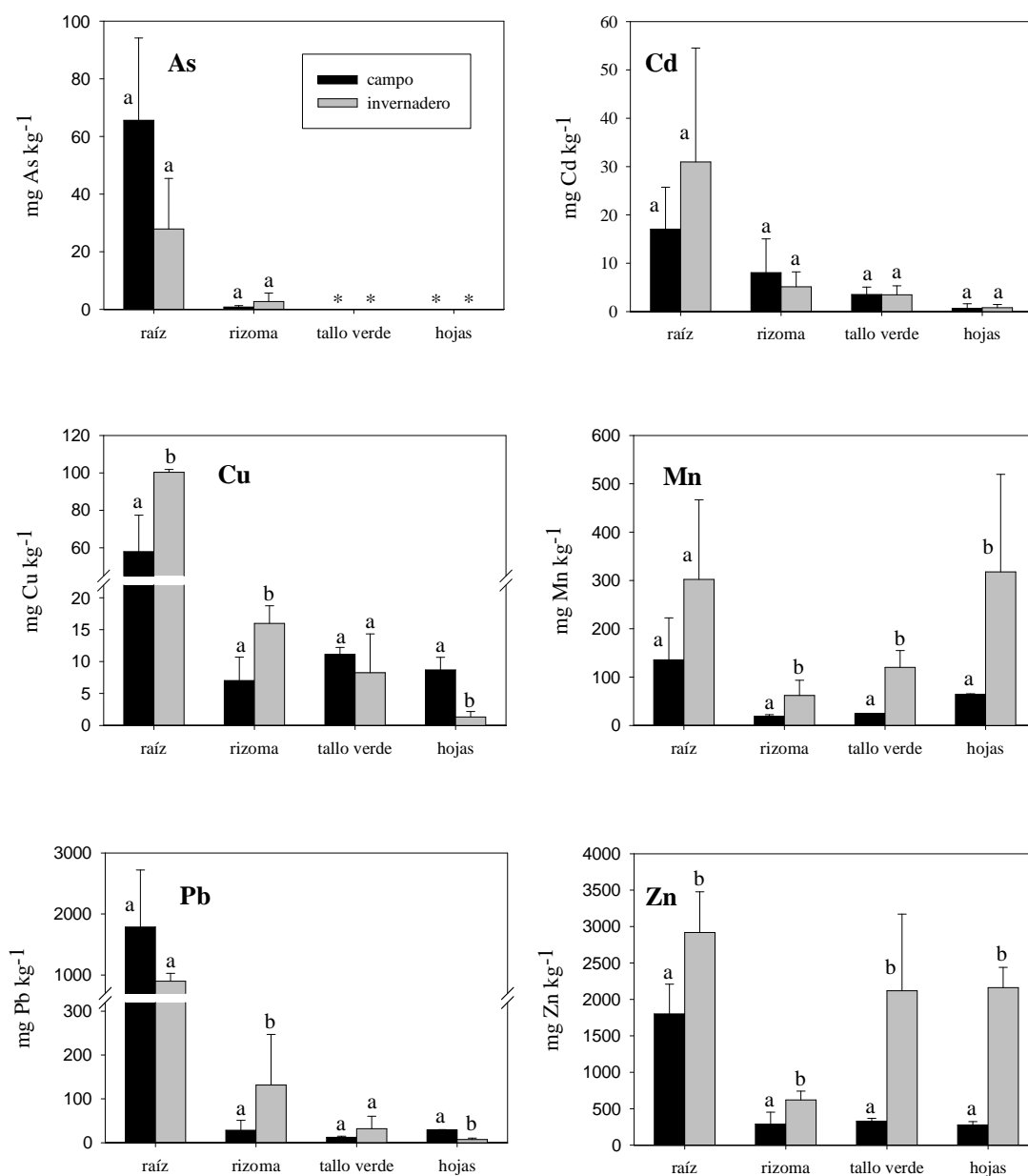


Figura 6.27. Comparación de los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn para la especie *Phragmites australis* muestreada en la Marina del Carmolí y en condiciones experimentales creciendo sobre residuos mineros procedentes de este saladar. Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n = 3 a 5). Para cada parte de la planta diferentes letras indican diferencias significativas entre la acumulación en campo e invernadero (U de Mann-Whitney, p < 0.05). (Los asteriscos indican elemento no detectado).

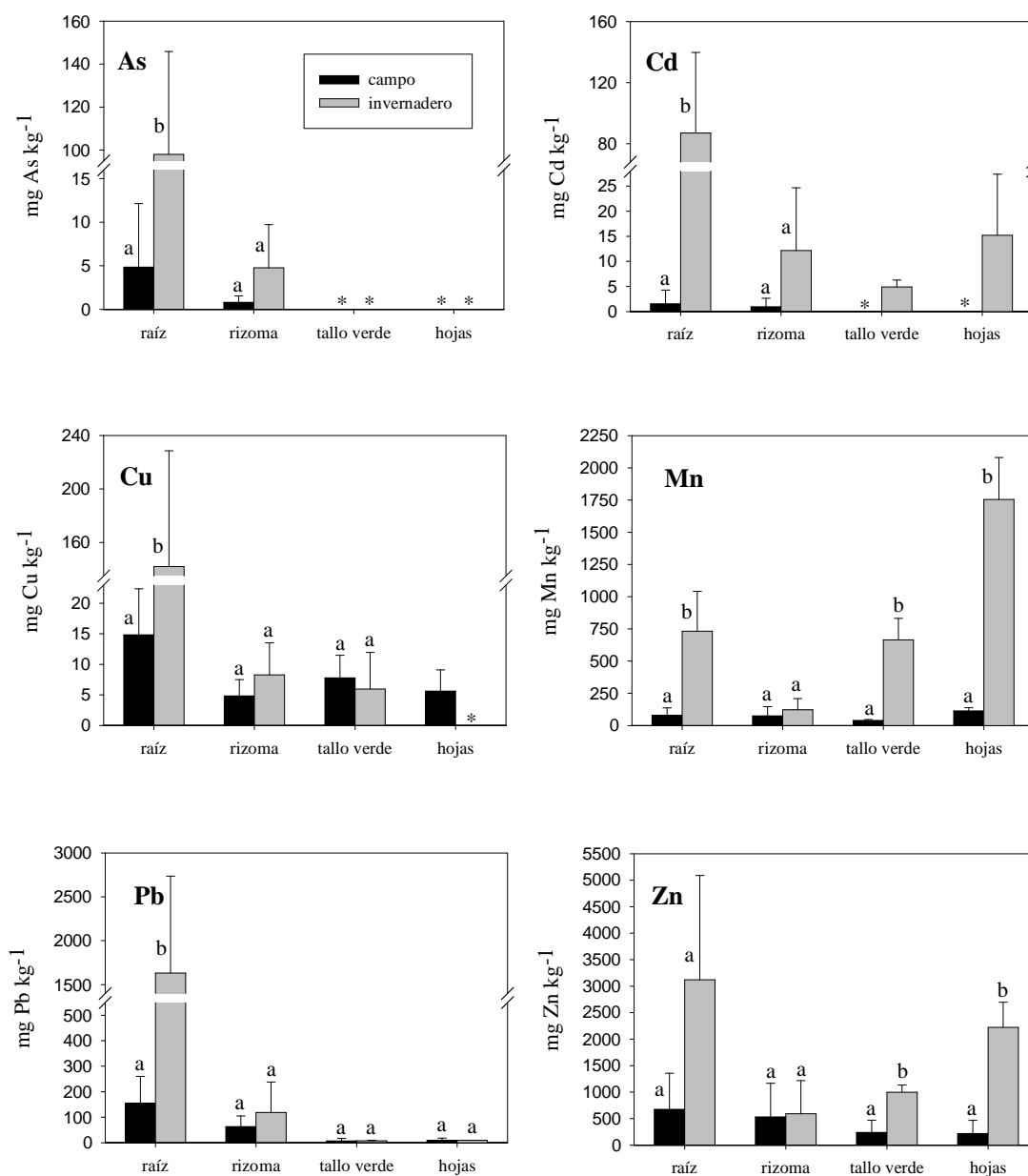


Figura 6.28. Comparación de los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn para la especie *Phragmites australis* muestreada en el saladar de Lo Poyo y en condiciones experimentales creciendo sobre residuos mineros procedentes de este saladar. Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n = 3 a 5). Para cada parte de la planta diferentes letras indican diferencias significativas entre la acumulación en campo e invernadero (U de Mann-Whitney, p < 0.05). (Los asteriscos indican elemento no detectado).

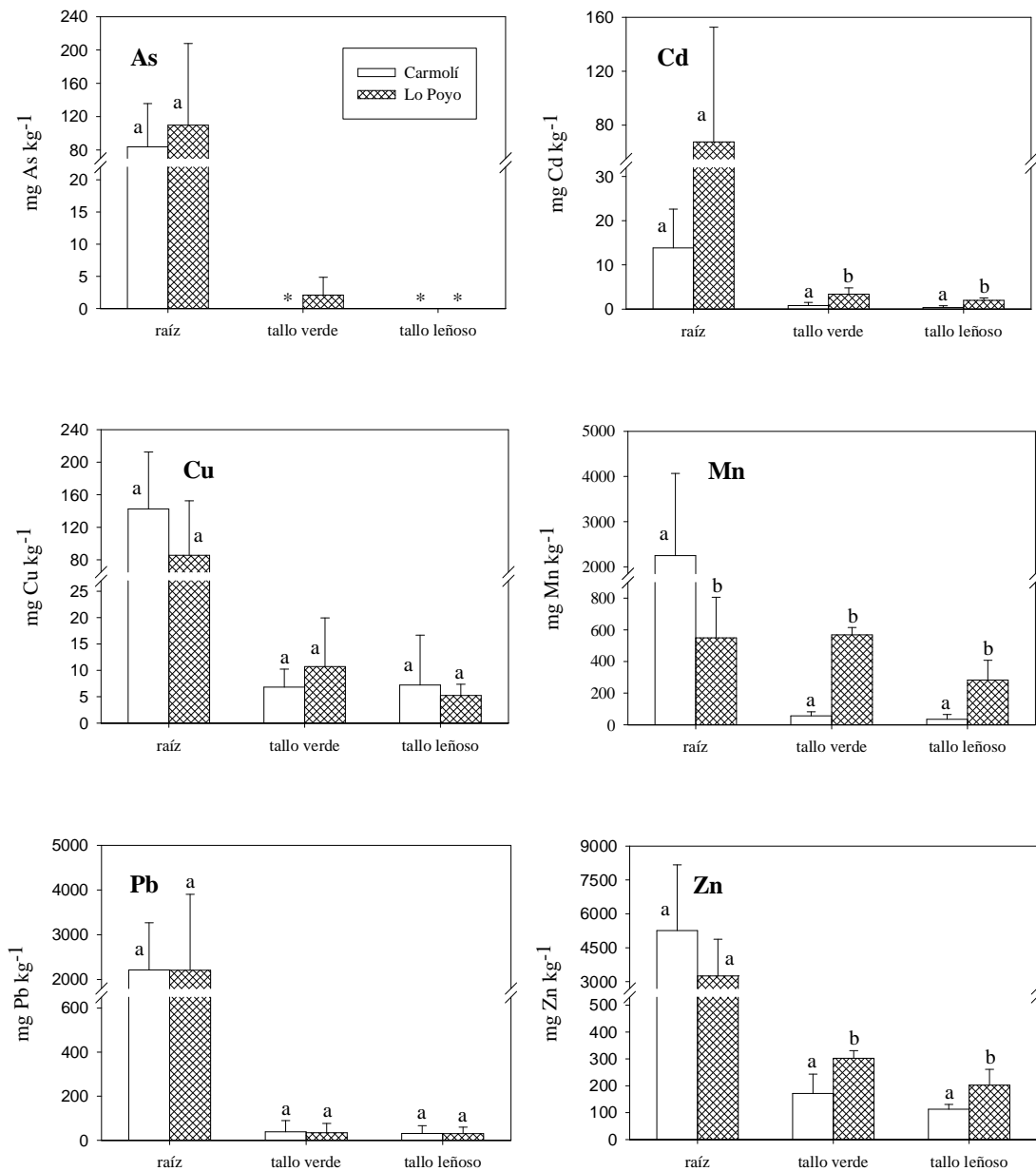


Figura 6.29. Comparación de los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de la especie *Sarcocornia frutescens* creciendo en las macetas con residuo procedente del Carmolí y de Lo Poyo. Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n = 3 a 5). Para cada parte de la planta diferentes letras indican diferencias significativas entre los dos tipos de macetas (U de Mann-Whitney, p < 0.05). (Los asteriscos indican elemento no detectado).

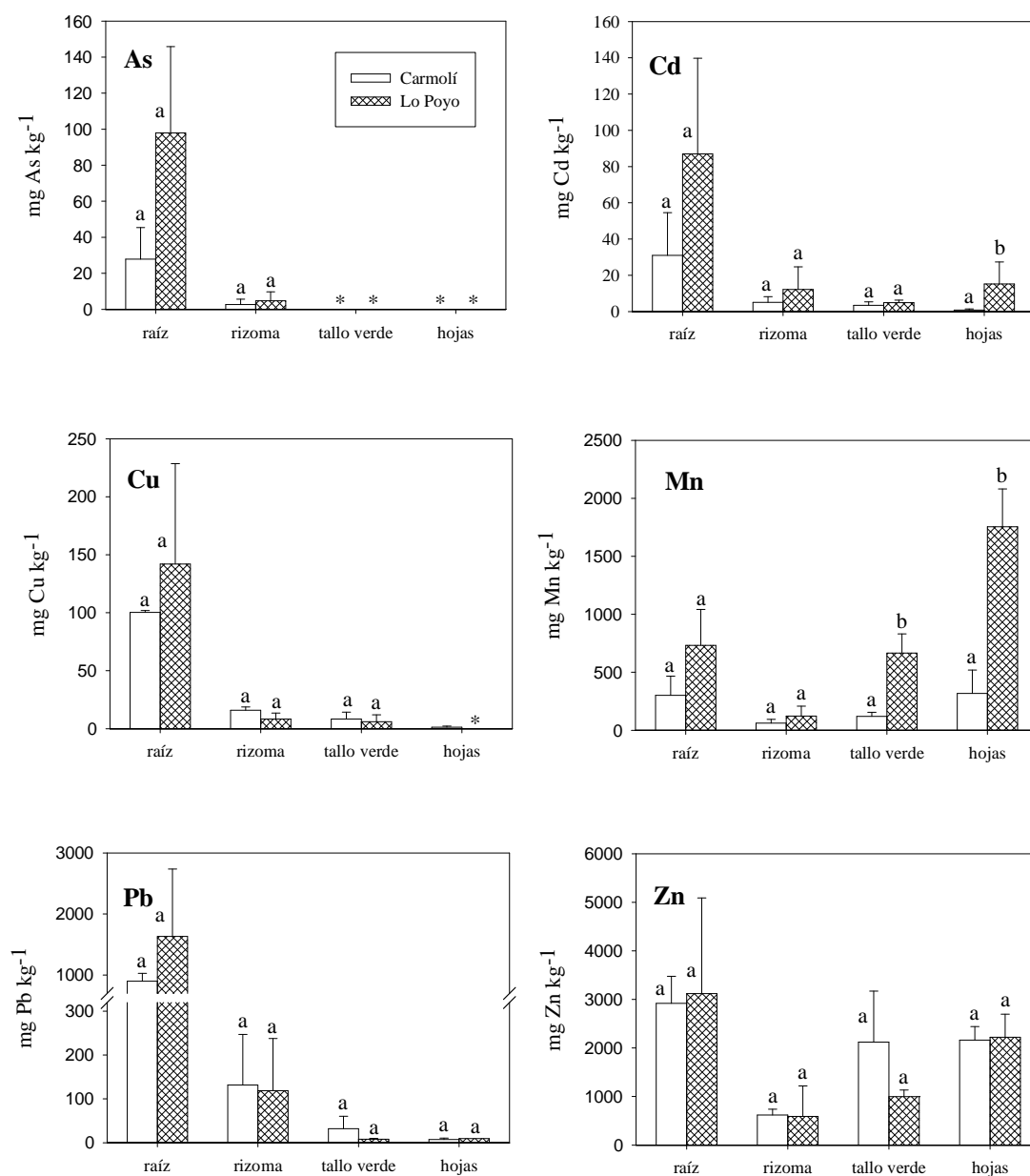


Figura 6.30. Comparación de los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en las diferentes partes de la especie *Phragmites australis* creciendo en las macetas con residuo procedente del Carmolí y de Lo Poyo. Las líneas verticales sobre las barras representan la desviación estándar (n = 3 a 5). Para cada parte de la planta diferentes letras indican diferencias significativas entre los dos tipos de macetas (U de Mann-Whitney, $p < 0.05$). (Los asteriscos indican elemento no detectado).

6.4.5. ESTIMACIÓN DE LOS RIESGOS DE SOLUBILIZACIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO. POSIBLES ACTUACIONES PARA SU MINIMIZACIÓN

Los trabajos con microcosmos (é maceta) y mesocosmos (ambientes de más de 1 m³) se han usado en los últimos 20 años para estudiar el comportamiento biogeoquímico de los contaminantes, debido a la posibilidad de replicabilidad, repetibilidad y de controlar las condiciones experimentales con un coste bajo. Sin embargo, la extrapolación de los resultados a condiciones de campo basándose en este tipo de estudios conlleva ciertas limitaciones, como por ejemplo la imposibilidad de simular la compleja red de interacciones que se presentan en los ecosistemas naturales y el propio efecto de la pared de las macetas (Ahn y Mitsch, 2002). Así mismo, como Du Laing et al. (2006) especifican, las conclusiones de este tipo de trabajos solamente pueden aplicarse a la profundidad a la cual se recoge el suelo (en este caso, la profundidad a la que se recogieron los residuos mineros en ambos saladares, é 20 cm), aunque probablemente los factores que determinan el comportamiento de los metales sean los mismos a una mayor profundidad. Sin embargo, en el campo influyen, con total seguridad, la presencia de una mayor variedad de cationes y aniones complejantes de cationes (como los exudados ácidos ya mencionados anteriormente), que determinarán en gran medida la mayor o menor movilidad de los metales pesados y el arsénico (Du Laing et al., 2002). Por ejemplo, Jiménez-Cárceles (2006) encontró, en la zona de desembocadura de la Rambla del Miedo, niveles de metales pesados y As solubles superiores a los determinados en este experimento en las macetas con residuo minero procedente de ese saladar (38.72 mg L⁻¹ de Zn, 3.15 mg L⁻¹ de Pb, 48.02 mg L⁻¹ de Mn, 0.61 mg L⁻¹ de Cd, 1.17 mg L⁻¹ de Cu y 0.29 mg L⁻¹ de As). Además, diversos estudios realizados en la Marina del Carmolí (Álvarez-Rogel et al., 2007; Jiménez-Cárceles y Álvarez-Rogel, 2008) mostraron que en algunos casos los potenciales redox alcanzados en campo fueron menores que los medidos en las macetas, llegando hasta los - 185 mV en la zona de desembocadura de la Rambla del Miedo en la primavera de 2003. Por otro lado, en las macetas las raíces se ven obligadas a crecer en un medio cerrado muy desfavorable, principalmente por las elevadas concentraciones de elementos tóxicos en todo el bloque de residuo minero. Sin embargo, en el medio natural las plantas ocupan gradualmente las zonas con las condiciones menos desfavorables (por ejemplo, zonas con una mejor estructura del suelo y con una mayor capacidad de retención de agua) o

al menos las raíces tienen la posibilidad de *buscar* las zonas menos contaminadas (Conesa et al., 2007). Además, en una maceta las raíces se encuentran confinadas, de modo que presumiblemente su cantidad por unidad de volumen será bastante mayor que la presente en el medio natural, por lo que probablemente su influencia sobre los procesos biogeoquímicos del suelo será mayor que en condiciones naturales de campo (Jacob y Otte, 2004a).

Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriores, y comparando los valores de elementos solubles, y sus evoluciones en las distintas condiciones aplicadas, con los umbrales propuestos como tóxicos en la solución del suelo según Bohn et al. (1985) (en B.O.J.A., 1999): As = 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd = 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cu = 30-300 $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb = 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, Zn < 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, se han estimado los riesgos de solubilización de metales pesados y arsénico. Esta normativa no contempla ni al Fe ni al Mn.

De acuerdo a los umbrales citados, e independientemente del estado de inundación del suelo, el As no supondría un problema ni en el Carmolí ni en Lo Poyo. De hecho, el máximo encontrado ($12.90 \pm 3.00 \mu\text{g L}^{-1}$) estuvo bastante por debajo del límite para este metaloide (100 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Sin embargo, tanto con suelos inundados permanentemente como con alternancia de condiciones de inundación-desección, el Cd supondría uno de los mayores riesgos en Lo Poyo en base a su umbral (1 $\mu\text{g L}^{-1}$). Aunque con el tiempo sus niveles disminuyeron drásticamente, los mínimos finales siguieron superando dicho máximo. En el Carmolí, la inundación continua provocaría una disminución de los niveles de Cd soluble, aunque nunca alcanzando el límite citado, principalmente en presencia de *S. fruticosa*. Con alternancia de condiciones de inundación-desección, la situación sería similar, presentando niveles superiores al límite tóxico, sobre todo en los periodos de secado.

El umbral inferior de Cu (30 $\mu\text{g L}^{-1}$) se superaría en el Carmolí cuando los suelos permaneciesen inundados. Sin embargo, para Lo Poyo, independientemente del estado de hidromorfía, los valores nunca implicarían un riesgo, aunque en los periodos

de inundación los niveles estarían próximos al umbral. No obstante, en ningún caso las concentraciones de este metal se aproximarían al límite superior de $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para el caso del Pb, con un umbral de calidad de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, la inundación permanente de los suelos o la alternancia de periodos de inundación y desecación, provocaría una disminución constante de las concentraciones de este metal en el saladar de Lo Poyo, pero sin llegar a estar en ningún momento por debajo de dicho límite. No obstante, en el Carmolí, la inundación continua de los suelos sin vegetación, o en presencia de carrizo, sí permitiría situar las concentraciones por debajo de dicho máximo, aunque en el momento en el que el suelo se secase el riesgo de solubilización volvería a aumentar. En cambio, la presencia de *S. fruticosa* en los suelos inundados de este saladar, aunque provocaría una disminución de los niveles de Pb, no disminuiría apreciablemente los riesgos pues las concentraciones seguirían estando por encima del umbral.

El Zn, con un umbral de calidad de $< 5 \mu\text{g L}^{-1}$, representaría uno de los mayores riesgos independientemente del estado de inundación del suelo, pues, aunque en los periodos de inundación sus niveles en la solución edáfica disminuirían sensiblemente, principalmente en Lo Poyo, éstos seguirían situándose muy por encima del límite propuesto en el B.O.J.A. (1999).

Teniendo en cuenta los umbrales de toxicidad para metales pesados y As en la solución del suelo y de acuerdo a la respuesta de cada elemento en cada residuo y en cada tratamiento de hidromorfía, pueden realizarse una serie de recomendaciones de uso para intentar minimizar en la medida de lo posible los riesgos de solubilización de metales pesados y arsénico en ambos saladares. En primer lugar, la inundación permanente de las zonas más contaminadas de ambos saladares sería el tratamiento más efectivo a la hora de mantener los metales pesados y el As inmovilizados. No obstante, esta estrategia presentaría multitud de inconvenientes a la luz de los resultados obtenidos: (a) así, aunque la inundación continua provoca una disminución de los niveles solubles de la mayoría de estos elementos, seguirían estando generalmente por encima de los umbrales, (b) posiblemente como consecuencia de la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe y Mn, el Cu experimenta un incremento en los periodos de

inundación llegando a un máximo que sobrepasaría el umbral inferior de toxicidad, (c) la presencia de vegetación, principalmente de *S. fruticosa*, parece provocar una mayor solubilización de estos elementos tóxicos, (d) habría que controlar e impedir el secado del suelo, sobre todo en épocas cálidas, pues en esas condiciones los niveles de algunos de los elementos tóxicos aumentan (por ejemplo, Cd, Pb y Zn en el Carmolí), y (e) aunque los umbrales usados no incluían al Mn y al Fe, los elevados niveles de ambos metales en la solución supondrían, con total seguridad, un elevado riesgo de toxicidad y de transferencia a la cadena trófica a través de la solución del suelo.

Por todo ello, parece bastante claro que la inundación permanente por sí sola no sería efectiva a la hora de disminuir los riesgos de toxicidad y de transferencia de los metales pesados y arsénico a la cadena trófica vía solución edáfica. Esta técnica debería complementarse con la aplicación de enmiendas que permitiesen la inmovilización de los contaminantes, lo que podría conseguirse mediante la adición de carbonatos (bajo diferentes formas), que elevarían el pH del suelo, con el consiguiente efecto positivo para el desarrollo de la vegetación y para la coprecipitación de los metales con estos compuestos. Sin embargo, en base a los resultados obtenidos, sería preferible la ausencia de vegetación, aunque esta última condición es prácticamente imposible de seguir en condiciones de campo debido a la facilidad de colonización y a la elevada tolerancia que presentan las especies típicas de humedales. No obstante, de acuerdo a Jacob y Otte (2003) no existen evidencias científicas que apunten hacia una movilización en masa de los metales debido a la presencia de plantas. Estos autores concluyen que las ventajas de la revegetación en zonas inundadas compensarían los potenciales afectos negativos sobre la movilización de los elementos tóxicos.

Por otro lado, con la aplicación de enmiendas sería absolutamente necesario llevar a cabo un programa de monitorización periódica de las zonas, a fin de comprobar que las medidas son lo suficientemente efectivas a medio y largo plazo, y en su caso establecer las medidas correctoras oportunas.

6.5. CONCLUSIONES

Los niveles de As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn y Fe medidos en la solución extraída de las macetas mostraron una evolución distinta con la hidromorfía, dependiendo del

elemento y del tipo de residuo. De forma general, la inundación implicó una disminución de las concentraciones de los elementos solubles y el secado un aumento, así mismo, la presencia de un pH ácido y de una textura arenosa, puede provocar que las concentraciones de la mayoría de ellos aumentasen.

En base a los resultados obtenidos, y con el fin de minimizar en la medida de lo posible los riesgos de toxicidad y de transferencia de metales pesados y As a la cadena trófica vía solución edáfica, la inundación permanente sería la opción más adecuada. Sin embargo, la comparación de los niveles solubles de As, Cd, Cu, Pb y Zn con los umbrales de toxicidad, indicó que por sí sola la inundación no sería efectiva a la hora de disminuir de forma apreciable los riesgos, ya que las concentraciones de algunos de ellos superaron ampliamente dichos límites. Por tanto, esta técnica debería complementarse con la adición de enmiendas que posibilitasen la inmovilización de los contaminantes, como por ejemplo los carbonatos, lo que haría necesario un programa de monitorización periódica a fin de comprobar que las medidas son efectivas a medio y largo plazo.

Aunque la presencia de planta pareció incrementar los niveles de algunos de los elementos en la solución, los datos de la bibliografía permiten recomendar, junto con la inundación, la implantación de la vegetación, ya que las ventajas de su presencia compensan las desventajas citadas.

Por último, es muy importante tener en cuenta las limitaciones propias del uso de microcosmos (ambiente confinado, imposibilidad de simular la compleja red de interacciones de los sistemas naturales, etc.) a la hora de extrapolar los resultados a condiciones de campo y para establecer las medidas correctoras oportunas. No obstante, los resultados obtenidos suponen una primera línea de actuación totalmente válida.

6.5. CONCLUSIONS

The levels of As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, and Fe in the solution extracted from the pots showed a different evolution depending on the flooding regime, the element, and the kind of mining waste. Broadly speaking, flooding caused a decrease in the levels of

dissolved elements and drying an increase. Likewise, the presence of an acidic pH and a sandy texture could mean higher concentrations of most elements.

According to our data, and with the purpose of minimizing as far as possible the risks of toxicity and transfer of heavy metals and arsenic to the food chain via soil solution, continuous flooding seem to be the most effective treatment. However, the comparison between soluble levels of As, Cd, Cu, Pb, and Zn with the toxic thresholds, showed that continuous flooding by itself would not be effective enough to minimize considerably the risks. Therefore, this technique should be accompanied with the addition of some kind of amendment such as carbonates and the development of a monitoring program in the areas in restoration in order to check that those actions are effective enough in medium and long term.

Although plants seemed to cause a greater solubilization of the elements measured, previous references recommend the development of vegetation (together with flooding) since the advantages, as a consequence of its presence, may compensate the disadvantages.

In addition, it is very important to take into account the limitations associated to the use of microcosms (the confinement of roots inside the pots, the impossibility of simulating the complex nets of interactions that there are in natural ecosystems, etcetera) for both the extrapolation of results to field conditions and the actions to carry out in natural environments. Whatever the case, our results are an approach of restoration in both salt marshes completely valid.

6.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 6

Aduna, J. B., Bloom, P. R., Kundu, D. K., Neue, H. U., Zarate, E. B. 1987. Evaluation of mineral solubility relations in selected flooded soils. *Third Philippine Chemistry Congress*. Cagayan de Oro (The Philippines).

Ahn, C., Mitsch, W. J. 2002. Scaling considerations of mesocosm wetlands in simulating large created freshwater marshes. *Ecological Engineering*, 18: 327-342.

Álvarez-Rogel, J., Ramos, M. J., Delgado, M. J., Arnaldos, R. 2004. Metals in soils and above-ground biomass of plants from a salt marsh polluted by mine wastes in the coast of the Mar Menor lagoon, SE Spain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13: 274-278.

Álvarez-Rogel, J., Jiménez-Cárceles, F. J., Egea-Nicolas, C. 2006. Phosphorus and nitrogen content in the water of a coastal wetland in the Mar Menor lagoon (SE Spain): relationships with effluents from urban and agricultural areas. *Water, Air, and Soil Pollution*, 173: 21-38.

Álvarez-Rogel, J., Jiménez-Cárceles, F. J., Egea-Nicolas, C. 2007. Phosphorus retention in a coastal salt marsh in SE Spain. *The Science of the Total Environment*, 378: 71-74.

A.O.A.C. (Association of Analytical Communities). 1975. Official methods of analysis. 12th edition. AOAC International. Arlington, Virginia (EEUU).

Armstrong J., Armstrong, W. 1987. *Phragmites australis* - A preliminary study of soil - oxidizing sites and internal gas transport pathways. *New Phytologist*, 108: 373-382.

Armstrong, W., Cousins, D., Armstrong J., Turner, D. W., Beckett, P. M. 2000. Oxygen distribution in wetland plant roots and permeability barriers to gas-exchange with the rhizosphere: a microelectrode study with *Phragmites australis*. *Annals of Botany*, 86: 687-703.

Artiola, J. F. 2005. Speciation of Copper: Speciation of Copper in the Environment. En: Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K. (Eds.), *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. Wiley. Chichester (UK), pp. 174-186.

Banks, M. K., Schwab, A. P., Fleming, G. R., Hetrick, B. A. 1994. Effects of plants and soil microflora on leaching of zinc from mine tailings. *Chemosphere*, 29: 1691-1699.

Begg, C B. M., Kirk, G. J. D., Mackenzie, A. F., Neue, H. U. 1994. Root-induced iron oxidation and pH changes in the lowland rice rhizosphere. *New Phytologist*, 128: 469-477.

Belyaeva, O. N., Haynes, R. J., Birukova, O. A. 2005. Barley yield and soil microbial and enzyme activities as affected by contamination of two soils with lead, zinc or copper. *Biology and Fertility Soils*, 41: 85-94.

Bernal, J. D., Dasgupta, D. T., Mackay, A. L. 1959. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay Mineral Bulletin*, 4: 15-30.

Bjerre, G. K., Schierup, H. H. 1985. Uptake of six heavy metals by oat as influenced by soil type and addition of cadmium, lead, zinc and copper. *Plant and Soil*, 88: 57-69.

Bohn, H. I., McNeal, B. L., O'Connor, G. A. 1985. Soil chemistry. Wiley. New York (EEUU).

B.O.J.A. (Boletín Oficial de la Junta de Andalucía). 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

Böttcher, M. E. 1998. Manganese(II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite-calcite solid solutions from aqueous solutions. *Marine Chemistry*, 62: 287-297.

Bourrié, G., Trolard, F., Génin, J. M. R., Jaffrezic, A., Maître, V., Abdelmoula, M. 1999. Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3417-3427.

Brocher, F., Géhin, A., Ruby, C., Ghanbaja, J., Abdelmoula, M., Génin, J. M. R. 2004. Coprecipitation of Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption. *Solid State Sciences*, 6: 117-124.

Brümmer, G. 1974. Redox potentials and redox processes of manganese, iron and sulfur-compounds in hydromorphic soils and sediments. *Geoderma*, 12: 207-222.

Carbonell, A. A., Porthouse, J. D., Mulbah, C. K., DeLaune, R. D., Patrick, W. H. Jr. 1999. Metal solubility in phosphogypsum-amended sediment under controlled pH and redox conditions. *Journal of Environmental Quality*, 28: 232-242.

Carbonell-Barrachina, A. A., Rocamora, A., García-Gomis, C., Martínez-Sánchez, F., Burlo, F. 2004. Arsenic and zinc biogeochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster. *Geoderma*, 122: 195-203.

Charlatchka, R., Cambier, P. 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 118: 143-167.

Chen, R. L., Barko, J. W. 1988. Effects of freshwater macrophytes on sediment chemistry. *Journal of Freshwater Ecology*, 4: 279-289.

Conesa, H. M., Robinson, B. H., Schulin, R., Nowack, B. 2007. Growth of *Lygeum spartum* in acid mine tailings: response of plants developed from seedlings, rhizomes and at field conditions. *Environmental Pollution*, 145: 700-707.

Couling, S. B., Mann, S. 1985. The influence of inorganic phosphate on the crystallization of magnetite (Fe_3O_4) from aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 23: 1713-1715.

Dakora, F. D., Phillips, D. A. 2002. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. *Plant and Soil*, 245: 35-47.

Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. 1966. An introduction to rock forming minerals. Longman. Essex (UK).

Delgado, J., Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A. M., Nieto, J. M., Sáez, R., Matos, J. X. 2007. Movilidad de metales en residuos mineros y valoración del impacto

ambiental del distrito minero de São Domingos (Faja Pirítica Ibérica), SW de la Península Ibérica. *Geogaceta*, 43: 59-62.

Dinkelaker, B., Römheld, V., Marschner, H. 1989. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant and Cell Physiology*, 12: 285-292.

Du Laing, G., Bogaert, N., Tack, F. M. G., Verloo, M. G., Hendrickx, F. 2002. Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (*Pirata piraticus*) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. *The Science of the Total Environment*, 289: 71-81.

Du Laing, G., Vanthuyne, D. R. J., Vandecasteele, B., Tack, F. M. G., Verloo, M. G. 2006. Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. *Environmental Pollution*, 147: 615-625.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F. M. G. *In press*. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *The Science of the Total Environment*, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.025.

Duchaufour, Ph. 1975. Manual de Edafología. Toray-Masson. Barcelona (España).

Elliot, H. A., Liberati, M. R., Huang, C. P. 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soil. *Journal of Environmental Quality*, 15: 214-219.

Fakih, M., Davranche, M., Dia, A., Nowack, B., Morin, G., Petitjean, P., Châtellier, X., Gruau, G. 2008. Environmental impact of As(V)-Fe oxyhydroxide reductive dissolution: An experimental insight. *Chemical Geology*, 259: 290-303.

Feder, F., Trolard, F., Klingelhöfer, G., Bourrié, G. 2005. In situ Mössbauer spectroscopy: Evidence for green rust (fougerite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 4463-4483.

Filgueira, R. R., Fournier, L. L., Cerisola, C. I., Gelati, P., García, M. G. 2006. Particle-size distribution in soils: a critical study of the fractal model validation. *Geoderma*, 134: 327-334.

Gambrell, R. P., Patrick, W. H. Jr. 1988. The influence of redox potential on the environmental chemistry of contaminants in soils and sediments. En: Hook, D. D. (Ed.), *The Ecology and Management of Wetlands*. Volume 1. Timber Press. Portland, Oregon (EEUU), pp. 319-333.

Gambrell, R. P. 1994. Trace and toxic metals in wetlands-a review. *Journal of Environmental Quality*, 23: 883-891.

Gee, G. W., Bauder, J. W. 1986. Particle-size Analysis. En: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Second Edition. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin (EEUU), pp. 383-410.

Génin, J. M. R., Bourrié, G., Trolard, F., Abdelmoula, M., Jaffrezic, A., Refait, P., Maître, Humbert, B., Herbillon, A. 1998. Thermodynamic Equilibria in Aqueous Suspensions of Synthetic and Natural Fe(II)-Fe(III) Green Rusts: Occurrences of the Mineral in Hydromorphic Soils. *Environmental Science and Technology*, 32: 1058-1068.

González-Alcaraz, M. N., Álvarez-Rogel, J., Egea-Nicolás, Consuelo., Jiménez-Cárceles, F. J. 2008. Retención y fraccionamiento de fósforo en residuos mineros sometidos a inundación. *III Congreso Ibérico de las Ciencias del Suelo*. Évora (Portugal).

Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P. 2007. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or by Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, 314: 490-501.

Hansel, C. M., Fendorf, S., Sutton, S., Newville, M. 2001. Characterization of Fe Plaque and Associated Metals on the Roots of Mine-Waste Impacted Aquatic Plants. *Environmental Science and Technology*, 35: 3863-3868.

Hoffland, E., Findenegg, G. R., Nelemans, J. A. 1989. Solubilization of rock phosphate by rape. II Local root exudation of organic acids as a response to P-starvation. *Plant and Soil*, 113: 161-165.

Huerta-Díaz, M. A., Morse, J. W. 1990. A Quantitative Method for Determination of Trace Metal Concentrations in Sedimentary Pyrite. *Marine Chemistry*, 29: 119-144.

Hulseman, J. 1966. An inventory of marine carbonate materials. *Journal of Sedimentary Petrology ASCE*, 36: 622-625.

Jacob, D. L., Otte, M. L. 2003. Conflicting processes in the wetland plant rhizosphere: metal retention or mobilisation? *Water, Air, and Soil Pollution*, 3: 91-104.

Jacob, D. L., Otte, M. L. 2004a. Influence of *Typha latifolia* and fertilization on metal mobility in two different Pb-Zn mine tailings types. *The Science of the Total Environment*, 333: 9-24.

Jacob, D. L., Otte, M. L. 2004b. Long-term effects of submergence and wetland vegetation on metals in a 90-year old abandoned Pb-Zn mine tailings pond. *Environmental Pollution*, 130: 337-345.

Jiménez-Cárceles, 2006. Papel de los suelos de los humedales del entorno del Mar Menor en la reducción de impactos ambientales causados por aguas eutrofizadas y residuos mineros: el caso de la Marina del Carmolí. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia, España). 261 pp.

Jiménez-Cárceles, F. J., Álvarez-Rogel, J. 2008. Phosphorus fractionation and distribution in salt marsh soils affected by mine wastes and eutrophicated water: A case study in SE Spain. *Geoderma*, 144: 299-309.

Kabata-Pendias, A. 2001. Elements of Group I. En: Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (Eds.), *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (EEUU), pp. 99-122.

Kashem, M. A., Singh, B. R. 2001a. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61: 247-255.

Kashem, M. A., Singh, B. R. 2001b. Metal availability in contaminated soils: II. Uptake of Cd, Ni and Zn in rice plants grown under flooded culture with organic matter addition. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61: 257-266.

Kashem, M. A., Singh, B. R. 2004. Transformation of solid phase species of metals as affected by flooding and organic matter addition in contaminated soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35: 1435-1456.

Kirk, G. J. D., Bajita, J. B. 1995. Root-induced iron oxidation, pH changes and zinc solubilization in the rhizosphere of lowland rice. *New Phytologist*, 131: 129-137.

Kocar, B. D., Herbel, M. J., Tufano, K. J., Fendorf, S. 2006. Contrasting effects of dissimilatory iron(III) and arsenic(V) reduction on arsenic retention and transport. *Environmental Science and Technology*, 40: 6715-6721.

Kostka, J. E., Luther III, G. W. 1995. Seasonal cycling of Fe in saltmarsh sediments. *Biogeochemistry*, 29: 159-181.

Kyuma, K. 2004. Chemical and Biological Changes of Paddy Soils in the Annual Cycle of Submergence and Drainage. En: Kyuma, K. (Ed.), *Paddy Soil Science*. Kyoto University Press. Kyoto (Japan), pp. 36-59.

Lindsay, W. L. 1972. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. En: Mortvedt, J. J., Giodnano, P. M., Lindsay, W. L. (Eds.), *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin (EEUU), pp. 41-57.

Lord, C. J. 1982. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *Journal of Sedimentary Petrology*, 52: 664-666.

Luo, J., Tillman, R. W., Ball, P. R. 1999. Factors regulating denitrification in a soil under pasture. *Soil Biology and Biochemistry*, 31: 913-927.

Mahimairaja, S., Bolan, N. S., Adriano, D. C., Robinson, B. 2004. Arsenic Contamination and its Risk Management in Complex Environmental Settings. *Advances in Agronomy*, 86: 1-82.

Marschner, H. 1995. Ion Uptake Mechanisms of Individual Cells and Roots: Short-Distance Transport. En: Marschner, H (Ed.), *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Second Edition. Academic Press. London (UK), pp. 6-78.

McBride, M. B. 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press. New York (EEUU).

Merckx, R., Brans, K., Smolders, E. 2001. Decomposition of dissolved organic carbon after soil drying and rewetting as an indicator of metal toxicity in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 33: 235-240.

Middelburg, J. J., de Lange, G. J., van der Weijden, C. H. 1987. Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 759-763.

Moreno-Grau, M. D. 2003. Metales. En: Moreno-Grau, M. D. (Ed.), *Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgos para la salud humana*. McGraw-Hill. Madrid (España), pp. 198-235.

Mucci, A. 1988. Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1859-1868.

Muller, G., Gastner, M. 1971. Chemical analysis. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 10: 466-469.

Murphy, J., Riley, J. P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 42: 101161026.

Neue, H. U., Bloom, P. R. 1989. Nutrient kinetics and availability in flooded rice soils. En: *Progress in Irrigated Rice Research. Selected papers and abstracts from the International Rice Research Conference*. International Rice Research Institute. 21-25 September 1987. Hangzhou (China), pp. 173-190.

Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Géhin, A., Block, J. C., Génin, J. M. R. 2002. Iron(II,III) Hydroxycarbonate Green Rust Formation and Stabilization from Lepidocrocite Bioreduction. *Environmental Science and Technology*, 36: 16-20.

Otero, X. L., Huerta-Díaz, M. A., Macías, F. 2000. Heavy metal geochemistry of saltmarsh soils from the ría of Ortigueira (Mafic and ultramafic area, NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*, 110: 285-296.

Otero, X. L., Macías, F. 2002. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 61: 247-268.

Otero, X. L., Macías, F. 2003. Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry*, 62: 59-86.

Otero, X. L., Ferreira, T. O., Huerta-Díaz, M. A., Partiti, C. S. M., Souza, V. Jr., Vidal-Torrado, P., Macías, F. 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia-SP, Brazil). *Geoderma*, 148: 318-335.

Ponnamperuma, F. N. 1965. Dynamic Aspects of Flooded Soils and the Nutrition of the Rice Plant. En: *Symposium on the mineral nutrition of the rice plant*. Johns Hopkins Press. International Rice Research Institute. Baltimore, Mariland (EEUU), pp. 295-328.

Ponnamperuma, F. N. 1972. The Chemistry of Submerged Soils. *Advanced in Agronomy*, 24: 29-96.

Powlson, D. S., Jenkinson, D. S. 1976. The effects of biocidal treatments on metabolism in soil. II. Gamma irradiation, autoclaving, air-drying and fumigation. *Soil Biology and Biochemistry*, 8: 179-188.

Prohaska, T., Stinger, G. 2005. Speciation of Arsenic: Arsenic and Arsenic Species in Environment and Human Nutrition. En: Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K. (Eds.), *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. Wiley. Chichester (UK), pp. 69-85.

Pujol, J. A., Calvo, J. F., Ramírez-Díaz, L. 2000. Recovery of germination from different osmotic conditions by four halophytes from Southeastern Spain. *Annals of Botany*, 85:279-286.

Pujol, J. A., Calvo, J. F., Ramírez-Díaz, L. 2001. Seed germination growth and osmotic adjustment in response to NaCl in a rare succulent halophyte from Southeastern Spain. *Wetlands*, 21: 256-264.

Reboreda, R., Caçador, I. 2007. Copper, zinc and lead speciation in salt marsh sediments colonised by *Halimione portulacoides* and *Spartina maritima*. *Chemosphere*, 69: 1655-1661.

Robinson, B. H., Leblanc, M., Petit, D., Brooks, R. R., Kirkman, J. H., Gregg, P. E. H. 1998. The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and Soil*, 203: 47-56.

Sung, W., Morgan, J. J. 1980. Kinetics and products of ferrous iron oxygenation in aqueous system. *Environmental Science and Technology*, 14: 561-568.

Trolard, F., Abdelmoula, M., Bourrié, G., Humbert, B., Génin, J. M. R. 1996. Mise en évidence d'un constituant de type ōrouilles vertesö dans les sols hydromorphes-

Proposition de l'existence d'un nouveau mineral: la ôfougériteö. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, Paris 323-IIa, 1015-1022.

Trolard, F., Génin, J. M. R., Abdelmoula, M., Bourrié, G., Humbert, B., Herbillon, A. 1997. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 1107-1111.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2001. Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at Hazardous Waste Sites. EPA/540/S-01/500. Washington D C (EEUU).

van den Berg, G. A., Loch, J. P. G. 2000. Decalcification of soils subject to periodic waterlogging. *European Journal of Soil Science*, 51: 27-33.

van Hullebusch, E. D., Utomo, S., Zandvoort, M. H., Lens, P. N. L. 2005. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. *Talanta*, 65: 549-558.

Vepraskas, M. J. 1999. Redoximorphic Features for Identifying Aquic Conditions. North Carolina Agricultural Research Service, College of Agriculture and Life Sciences, North Carolina State University, Raleigh (EEUU). Technical Bulletin 301. 33 pp.

Vepraskas, M. J., Faulkner, S. P. 2001. Redox chemistry of hydric soils. En: Richarson, J. L., Vepraskas, M. J. (Eds.), *Wetland soils. Genesis, hydrology, landscapes and classification*. Lewis. Florida (EEUU), pp. 85-106.

Vepraskas, M. J. 2001. Morphological Features of Seasonally Reduced Soils. En: Richarson, J. L., Vepraskas, M. J. (Eds.), *Wetland soils: Genesis, Hydrology, Landscapes and Classification*. Lewis. Florida (EEUU), pp. 163-182.

Wang, Z., Schan, X. Q., Zhang, S. 2002. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere*, 46: 1163-1171.

Wang, Y., Shi, J., Wang, H., Lin, Q., Chen, X., Chen, Y. 2007. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67: 75-81.

Wang, Y., Morin, G., Ona-Nguema, G., Menguy, N., Juillot, F., Aubry, E., Guyot, F., Calas, G., Brown, G. E. Jr. 2008. Arsenite sorption at the magnetite-water interface during aqueous precipitation of magnetite. EXAFS evidence of a new surface complex. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 2573-2586.

Watanable, F. S., Olsen, S. 1963. Test for determining phosphorus in water and NaHCO₃ extracts. *Soil Science Society of American Proceedings*, 99: 667-668.

Weiss, J. V., Backer, S., Megonigal, J. P., Emerson, D. 2001. Enumeration of Fe-oxidizing bacteria and Fe-reducing bacteria in the wetland plant rhizosphere: Implications for a rhizosphere Fe cycle. En: *Proceedings of the Seventh International Symposium on the Biogeochemistry of Wetlands*. Duke University Wetland Center, Nicholas School of the Environmental and Earth Sciences, Duke University, Durham, North Carolina (EEUU).

Wilkin, R. T., Ford, R. G. 2006. Arsenic solid-phase partitioning in reducing sediments of a contaminated wetland. *Chemical Geology*, 228: 156-174.

Wright, D. J., Otte, M. L. 1999. Wetland plant effects on the biogeochemistry of metals beyond the rhizosphere. *Biology and Environment*, 99B: 3-10.

Ybáñez, N., Cervera, M. L., Montoro, R., de la Guardia, M. 1991. Comparison of Dry Mineralization and Microwave-oven Digestion for the Determination of Arsenic in Mussel Products by Platform in Furnace Zeeman-effect Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 6: 379-384.

Yodkeaw, M., De Datta, S. K. 1989. Effects of organic matter and water regime on the kinetics of iron and manganese in two high pH rice soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 35: 323-335.

Zachara, J. M., Kukkadapu, R. K., Fredrickson, J. K., Gorby, Y. A., Smith, S. C. 2002. Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB). *Geomicrobiology Journal*, 19: 179-207.

Zhang, F., Volker, R., Marschner, H. 1991. Diurnal rhythm of release of phytosiderophores and uptake rate of zinc in iron-deficient wheat. *Soil Science and Plant Nutrition*, 37: 671-678.

Zsolnay, A. 1996. Dissolved humus in soil waters. En: Piccolo, A. (Ed.), *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*. Elsevier. Amsterdam (The Netherlands), pp. 171-223.

PARTE 3

- **CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES FINALES. RECOMENDACIONES PARA LA MINIMIZACIÓN DE RIESGOS (EN CASTELLANO Y EN INGLÉS)**

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES FINALES. RECOMENDACIONES PARA LA MINIMIZACIÓN DE RIESGOS (CASTELLANO)

La principal conclusión que puede extraerse del trabajo es que, **en los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo**, existen riesgos de transferencia de metales pesados y As a la cadena trófica, y que dicha transferencia comporta un riesgo de toxicidad debido a las elevadas concentraciones existentes. Esta conclusión general se obtiene a partir de varias conclusiones parciales, que son las siguientes:

- Los suelos de los saladares de la Marina del Carmolí y Lo Poyo se encuentran fuertemente contaminados por As, Cd, Mn, Pb y Zn. Además, en ambos parajes existe un riesgo de movilización de esos elementos.
- La mayoría de las especies de plantas analizadas tienen una elevada capacidad de acumulación de metales pesados y As, presentando muchas de ellas niveles en parte aérea por encima de los permitidos tanto en alimentación animal como para los humanos.
- La contaminación se ha extendido a los sedimentos del Mar Menor adyacentes a ambos humedales, principalmente en la zona correspondiente al saladar de Lo Poyo donde la Rambla del Beal descarga los residuos mineros.
- El gasterópodo *Hexaplex trunculus* (caracola o corneta), una especie de molusco consumido por la población, puede acumular elevadas concentraciones de As, Pb y Zn, superando los límites permitidos en alimentación para los humanos. Luego los elementos tóxicos estuvieron disponibles para esta especie y

posiblemente para otras que habiten en la zona. No obstante, debe tenerse en cuenta que los umbrales de ingesta de elementos tóxicos propuestos por la Comisión del Codex Alimentarius no se sobrepasaron cuando se comparan con el consumo de una cantidad estándar de caracola, por lo que sería necesario una toma muy elevada de forma continuada para producir efectos nocivos en las personas.

Para evaluar con mayor precisión los riesgos de toxicidad y de transferencia de metales pesados y As a la cadena trófica serían necesarios otros estudios; por ejemplo, aquéllos que tengan en cuenta otras vías de exposición a los elementos tóxicos, como la ingesta de pescado y caracoles de la zona, el contacto dérmico o la inhalación de partículas contaminantes, estas dos últimas vías probablemente de gran importancia en el saladar de Lo Poyo debido a la ausencia de una cubierta vegetal en la mayoría de su superficie que retenga la contaminación en el suelo.

Por otro lado, en base a los datos de acumulación de metales pesados y As en la vegetación de ambos saladares, y teniendo en cuenta el comportamiento de estos elementos en la solución extraída de las macetas sometidas a hidromorfía (Capítulo 6), podrían realizarse una serie de recomendaciones para minimizar en la medida de lo posible los riesgos citados anteriormente.

Una posible opción sería la inundación permanente de las zonas contaminadas, junto con la implantación en esas áreas de las especies que presentaron un elevado potencial fitoestabilizador en base a su capacidad de acumulación de elementos tóxicos en las raíces, que además fueron aquéllas que toleran mejor las condiciones de hidromorfía (*Arthrocnemum macrostachyum*, *Sarcocornia fruticosa*, *Juncus maritimus*, *Scirpus holoschoenus* y *Phragmites australis*). Así mismo, la presencia de vegetación impediría la erosión y el arrastre de los estériles mineros. No obstante, esta técnica no sería totalmente efectiva por sí sola a la hora de disminuir los riesgos, por lo que debería complementarse con la adición de algún tipo de enmienda que posibilitase la inmovilización de los contaminantes, como por ejemplo los carbonatos, lo que haría necesario un programa de monitorización periódica a fin de comprobar que las medidas son efectivas a medio y largo plazo.

Además, debería limitarse el pastoreo y el acceso incontrolado de la población a las zonas afectadas, así como el consumo de espárragos, tallos tiernos de almarjos y caracolas, al menos en las áreas contaminadas; aunque en este último caso los datos toxicológicos muestran que el riesgo por consumo de caracolas es relativo.

No obstante, tiene que quedar claro que cualquier plan que se realice en la zona para disminuir los riesgos o para eliminar la contaminación debe afrontar el problema desde su origen, es decir, la presencia de ingentes cantidades de residuos mineros en los lechos de las ramblas y en los pantanos de estériles mineros de la Sierra de Cartagena-La Unión. Así, para evitar el continuo aporte de contaminantes a ambos saladares habría que retirar los estériles presentes en las ramblas y minimizar la erosión de los pantanos, por ejemplo mediante su soterramiento.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES FINALES. RECOMENDACIONES PARA LA MINIMIZACIÓN DE RIESGOS (INGLÉS)

The main conclusion of this work is that, **in the Marina del Carmolí and Lo Poyo salt marshes**, exist some risks of heavy metals and arsenic transfer to the food chain, and that such transfer supposes a risk of toxicity due to the high concentrations existing. This general conclusion is supported from several specific conclusions, which are the following ones:

- The soils of the Marina del Carmolí and Lo Poyo salt marshes are strongly polluted by As, Cd, Mn, Pb, and Zn. Besides, in both areas there is a risk of mobilization of those elements.
- Most of the plants have a high ability to accumulate heavy metals and arsenic, often showing in their aerial parts concentrations above the thresholds for human and animal food.
- The pollution has expanded to the sediments of the lagoon adjacent to both salt marshes, mainly in the zone next to Lo Poyo salt marsh where the Rambla del Beal discharges the mining wastes.
- The gastropod *Hexaplex trunculus*, a species of mollusc consumed by population, can accumulate high concentrations of As, Pb, and Zn, surpassing the thresholds for human food. Thus the toxic elements were available for this species and possibly for others in the area. Nevertheless, it must be taken into account that the maximum intakes of toxic elements proposed by the Codex

Alimentarius Commission were not surpassed when they are compared with the consume of a standard amount of *H. trunculus*, thus there should be a high and continuous intake of this mollusc to cause adverse effects to people.

However, to assess more accurately the risks of toxicity and transfer of heavy metals and arsenic to the food chain it should be necessary to perform other studies; for example, those focused on other exposure pathways, such as the intake of fish and land snails, the contact with skin or the inhalation of particulate pollutants, the two latter probably of great importance in Lo Poyo salt marsh due to the absence of a dense cover of plants which retains the pollution in the soil.

Besides, taking into account the concentrations of heavy metals and arsenic in the vegetation of both salt marshes and their evolution in the solution extracted from the pots under hydromorphy (Chapter 6), it can be proposed some recommendations to minimize as far as possible the mentioned risks.

A possible strategy would be the continuous flooding of the polluted areas, together with the planting of the most appropriate species to develop a phytostabilization program. Based on the capacity to grow in the wettest soils and in their capability to accumulate elements in roots, *Arthrocnemum macrostachyum*, *Sarcocornia fruticosa*, *Juncus maritimus*, *Scirpus holoschoenus*, and *Phragmites australis* would be the most suitable species. The presence of vegetation also would prevent the erosion and the dragging of the mining wastes. Nevertheless, these practices should be accompanied with the addition of some kind of amendment to further immobilize the contaminants, as for example carbonates. After the addition of amendments is necessary to follow a monitoring program in the areas in restoration in order to check that those actions are effective enough in medium and long term.

Sheepherding, the free access of people, and the consume of *H. trunculus*, asparagus, and green stems of *S. fruticosa* and *A. macrostachyum* should also be restricted, at least in the polluted areas. However, the toxicological data show that the risk due to the consume of the gastropod is relative.

Nevertheless, any strategy to minimize the risks or to eliminate the pollution must tackle from its origin: the presence of huge amounts of mining wastes in the beds of the ramblas and in the tailings of the Cartagena-La Unión Range. Therefore, to avoid the continuous discharge of toxic elements to both salt marshes it should be necessary to remove the wastes of the ramblas and minimize the erosion of the tailings, for example through their burial.

